

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

**BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'THOFF**

**FORTGEFÜHRT VON
K. F. BONHOEFFER
NEUE FOLGE**

UNTER MITWIRKUNG VON

J. H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSION-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-Aachen, G. JOOS-München, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, H. S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Cambridge, Mass., E. WICKE-Hamburg

**HERAUSGEGEBEN VON
TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB**

BAND 13

MIT 156 ABBILDUNGEN IM TEXT



FRANKFURT AM MAIN 1957

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 13

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Oktober 1957

<i>S. Rösinger, R. Glocker und J. Goubeau</i> , Der Einfluß organischer Verbindungen auf die strahlenchemische Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Röntgenstrahlen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. 5. 57.) . .	1
<i>Werner Schulze</i> , Binäre Flüssigkeitsgemische, IV. Volum-Effekte äthanolhaltiger Systeme. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. 5. 57.) .	12
<i>Rolf Haase</i> , Untersuchungen an Thermoketten, II. Ermittlung von konventionellen Überführungsentropien. (Eingegangen am 22. 5. 57.) .	21
<i>H. Bayzer und J. Schurz</i> , Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 3. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Polyacrylnitril und seinen Verseifungsprodukten. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 6. 57.)	30
<i>Helmut Hepp</i> , Die Oxydation von feinverteilten Eisenpulvern bei 30°C unter besonderer Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. 6. 57.)	40
<i>A. Münster und G. Schlamp</i> , Über die Oxydation des Titanitrids, I. Die Kinetik der Oxydation. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. 7. 57.)	59
<i>A. Münster und G. Schlamp</i> , Über die Oxydation des Titanitrids, II. Der Mechanismus der Oxydation. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 7. 57.)	76
<i>Kurt Ueberreiter und Wolfgang Rabel</i> , Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol. Teil II: System Fluorenonperoxyd-Styrol, Dunkelreaktion. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. 7. 57.)	95
<i>W. Low</i> , A Note Regarding the Spectrum of V^{3+} Complexes in Octahedral Fields. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 28. 7. 57.)	107
<i>R. Schlögl und B. Stein</i> , Experimentelle Bestimmung des Umwegfaktors bei Diffusion in gequollenen Gelen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 3. 8. 57.)	111
<i>H. T. Witt, R. Moraw und A. Müller</i> , Zur Dunkelreaktion im Primärprozeß der Photosynthese. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 15. 8. 57.)	113
<i>H. T. Witt und R. Moraw</i> , Absorptionsänderung und Sauerstoffbildung im Primärprozeß der Photosynthese. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 15. 8. 57.)	119
<i>B. Hampel</i> , Über die Herkunft der Bande bei 1700 cm^{-1} in den Infrarotspektren von Propargylverbindungen. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 16. 8. 57.)	123

Buchbesprechungen

<i>Wolfgang Langenbeck</i> , Aktivierung als Kernproblem der Katalyse	126
<i>Clemens Schaefer</i> , Einführung in die theoretische Physik. 2. Band . . .	126
<i>A. Münster</i> , Statistische Thermodynamik.	127

Heft 3 und 4

Ausgegeben im November 1957

<i>R. Glocker, D. Meßner und S. Rösinger</i> , Messung der absoluten-Eisen-III-Ausbeute von wäßrigen Eisen-II-Sulfatlösungen bei Einwirkung von Röntgen- und Elektronenstrahlen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. 6. 57.)	129
<i>Noboru Mataga und Kitsuke Nishimoto</i> , Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 18. 6. 57.)	140
<i>Kurt Ueberreiter und Günter Sorge</i> , Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol. Teil III: System Fluorenonperoxyd-Styrol, Photopolymerisation. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. 7. 57.)	158

<i>Werner Meyer-Jungnick</i> , Thermodynamische Untersuchung des Systems Quecksilber-Cadmium nach der Umlaufmethode. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. 7. 57.)	184
<i>H. Diener und A. Münster</i> , Über die thermodynamischen Eigenschaften des Systems Nitrocellulose-Aceton. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. 7. 57.)	202
<i>H. Bayzer und J. Schurz</i> , Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 4. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Vinyon N und seinen Verseifungsprodukten. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 7. 57.)	223
<i>K. Venkateswarlu und P. T. Sambandam</i> , Force Constants of Molecules of XY_2Z_2 type. (Eingegangen am 4. 7. 57.)	234
<i>Thomas Just und Heinz-Georg Wagner</i> , Die Reaktionszone in Gasdetonationen I. Mit 3 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 1. 8. 57.)	241
<i>Shigeto Yamaguchi</i> , Untersuchung des magnetischen Zustandes der festen Katalysatoren durch Elektronenbeugung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. 7. 57.)	244
<i>G.-M. Schwab und G. Greger</i> , Die Spaltung von Hydroperoxyd an $AlSb$. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 26. 9. 57.)	248
<i>W. Maier und G. Meier</i> , Die dielektrischen Suszeptibilitäten der normalflüssigen und der kristallin-flüssigen Phasen zweier Azobenzolderivate. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 3. 10. 57.)	251
<i>Heinrich Noller und Herbert Wolff</i> , Über ein Temperaturmaximum der Geschwindigkeit bei der Addition von HCl an Propylen und Äthylen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 25. 10. 57.)	255

Buchbesprechungen

<i>E. v. Angerer und H. Ebert</i> , Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, 9. Auflage	260
<i>F. Seitz und D. Turnbull</i> , Solid State Physics, Advances in Research and Applications, Bd. II	260
<i>Eduard Houdremont</i> , Handbuch der Sonderstahlkunde, 3. Auflage	261
<i>J. Barriol</i> , Les Moments Dipolaires	262
<i>Friedrich Münzinger</i> , Atomkraft	263
<i>Hermann Mohler</i> , Elektronentheorie der Chemie	264

Heft 5 und 6

Ausgegeben im Dezember 1957

<i>W. Jost und H. J. Oel</i> , Diffusion in mehrphasigen eindimensionalen Systemen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 8. 8. 57.)	265
<i>H.-H. Perkampus</i> , Die Festkörperabsorptionsspektren dünner Filme aromatischer Verbindungen. I. Untersuchungsmethode und Beispiel ihrer Anwendung auf Naphthalin und Anthracen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. 8. 57.)	278
<i>M. A. Short und E. G. Steward</i> , The Effect of Grinding on the Structure and Luminescence of Zinc and Zinc-Cadmium Sulphides. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. 7. 57.)	298
<i>B. N. Mattoo</i> , Stability of metal complexes in solution. I. A Spectrophotometric Study, and its Application to Ferric-Sulphosalicylic Acid Complexes. (Eingegangen am 19. 8. 57.)	316
<i>M. Cocchi und E. Ferroni</i> , Die verschiedenen Orientierungen von $NaBr$ auf PbS und die Umwandlung von $NaBr \rightarrow NaBr \cdot 2H_2O$. (Eingegangen am 28. 8. 57.)	327

<i>Albert Weller</i> , Eine verallgemeinerte Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen und ihre Anwendung auf die Fluoreszenzlöschung. (Eingegangen am 30. 8. 57.)	335
<i>Hans Joachim Schumacher</i> , Der Mechanismus der thermischen Reaktion zwischen Chlor und Ozon. (Eingegangen am 12. 10. 57.)	353
<i>Ernst Glock</i> , Kinetische Untersuchungen der Reaktion zwischen einem Kornpulver und einem Gas am System CaCl_2 und N_2 . Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 25. 7. 57.)	368
<i>Hiroshi Kokubun</i> , Zwischenmolekularer Protonenübergang im angeregten Zustand. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 20. 9. 57.)	386
<i>H. Gerischer</i> und <i>F. Beck</i> , Über die Auflösung von <i>n</i> - und <i>p</i> -Germanium in wäßriger Elektrolytlösung unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln. Mit 4 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 15. 11. 57.)	389

Buchbesprechungen

<i>Hermann Ebert</i> unter Mitarbeit zahlreicher Fachwissenschaftler, Physikalisches Taschenbuch	396
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 28, Teil A	396
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 68, Teil D	397
<i>W. G. Frankenburg</i> , <i>E. K. Rideal</i> und <i>V. I. Komarewsky</i> , <i>Advances in Catalysis and Related Subjects</i> . Bd. VIII.	397
Berichtigung zu Band 7, S. 267—295	398
Ergänzung zu Band 12, S. 128—131	398
Autorenregister von Band 13	399

Der Einfluß organischer Verbindungen auf die strahlenchemische Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Röntgenstrahlen

Von

S. RÖSINGER¹, R. GLOCKER und J. GOUBEAU

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 5. 57)

Es wurde der durch Röntgenstrahlen ausgelöste strahlenchemische Umsatz von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, primären Alkoholen, Aldehyden, organischen Säuren und einigen weiteren Verbindungen untersucht. Bei allen Substanzen mit Ausnahme von CCl_4 wird zu Beginn der Reaktion eine Erhöhung der Ausbeute an Fe^{3+} beobachtet. Dieser vergrößerte Umsatz ist bedingt durch CH -Bindungen der zugesetzten organischen Substanz. Die Steigerung der Oxydationsrate ist stark von der Lage der CH -Bindung zu funktionellen Gruppen der organischen Verbindungen abhängig. Aus den gefundenen Ergebnissen kann auf die Reaktionsfähigkeit der CH -Bindung geschlossen werden.

Einleitung

Von den strahlungschemischen Reaktionen ist die von F. FRICKE² zuerst beschriebene Oxydation von $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ in wäßriger Lösung eine der günstigsten, da sie weitgehend unabhängig von der Konzentration des Fe^{2+} -Ions ist, einen außerordentlich geringen Temperaturkoeffizienten besitzt und das gebildete Fe^{3+} -Ion lediglich als Indikator für die in der Gesamtlösung umgesetzte Energie wirkt. Aus verschiedenen Arbeiten³ ist nun bekannt, daß der Zusatz von organischen Sub-

¹ S. RÖSINGER, Auszug aus der von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der Technischen Hochschule Stuttgart genehmigten Dissertation 1956.

² H. FRICKE, *Physic. Rev.* **31** (1937) 17.

³ A. H. DEWHURST, *J. chem. Physics* **19** (1951) 1329; *Trans. Faraday Soc.* **48** (1952) 905; C. VERMEIL, M. COTTIN und M. HAÏSSINSKY, *J. Chim. physique* **49** (1952) 437; M. COTTIN, M. HAÏSSINSKY und C. VERMEIL, *C. R. Acad. Sci. [Paris]* **235** (1952) 542.

stanzen, oft schon in geringen Mengen, die Ausbeuten an Fe^{3+} verändert. In der folgenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, den Einfluß von Zusätzen organischer Moleküle auf die Ausbeute an Fe^{3+} systematisch zu untersuchen.

Experimentelles

Die Versuche wurden an einer SEIFERT-DEBYEFLEX-Röntgenapparatur mit einer Feinstrukturöhre der Firma C. H. F. Müller mit einer Cu-Anode bei 50 kV durchgeführt. Die Strahlung kam ungefiltert in einem Abstand von 40 cm vom Röhrenfenster zur Anwendung. Die 2 ml fassenden Küvetten mit 0,5 cm dicken Deckplatten aus Plexiglas, die Zusammensetzung der Lösung und die Photometermethode zur Bestimmung der gebildeten Eisen(III)-Ionen wurden bereits früher beschrieben⁴. Die mittlere Genauigkeit der Messungen liegt bei $\pm 3\%$.

Zu den Lösungen des MOHRschen Salzes wurde jeweils die äquimolare Menge ($\sim 10^{-3}$ Mol/l) der sorgfältig gereinigten organischen Substanz gegeben. Nur bei sehr schlecht löslichen Substanzen, wie z. B. CCl_4 , wurden gesättigte Lösungen hergestellt.

Über die Messung der Strahlung und die Berechnung der absorbierten Energie wird ebenfalls an anderer Stelle berichtet⁴.

Versuchsergebnisse

In den Abb. 1 bis 6 sind die Ausbeuten an Fe^{3+} in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Säuren und einigen anderen organischen Stoffen denen einer reinen Fe^{2+} -Lösung gegenübergestellt. Als Ordinate ist die Konzentration des gebildeten Eisen-(III) in Atomen pro cm^3 und als Abszisse die absorbierte Energie in eV/cm^3 aufgetragen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Arbeiten⁵ wird bei fast allen untersuchten Substanzen zu Beginn der Reaktion eine erhöhte Ausbeute an Fe^{3+} beobachtet. Die Kurven sind zu Anfang nur in einem begrenzten Bereich proportional der Dosis. Die Steigung wird langsam geringer und die Kurven biegen dann in einen horizontalen Teil ein. Der Umsatz an Fe^{3+} bleibt in Gegenwart von Äthanol bzw. n-Butanol bei etwa 50 % stehen, obwohl noch genügend Substanz zur

⁴ S. RÖSINGER, Z. physik. Chem. Neue Folge **10** (1957) 310.

⁵ G. BREITLING, R. GLOCKER und S. RÖSINGER, Naturwissenschaften **42** (1955) 507 (vgl. S. 1, 3).

Fortführung der Reaktion vorhanden ist. Die Ausbeuten an Fe^{3+} liegen bei höherer Dosis unter denen einer reinen Fe^{3+} -Lösung. Bei Formaldehyd (Abb. 3) wird sogar nach einem Maximum ein leichter Abfall beobachtet. Lediglich bei Tetrachlorkohlenstoff, der einzigen untersuchten Verbindung, die kein Wasserstoffatom enthält, tritt kein derartiger Effekt auf.

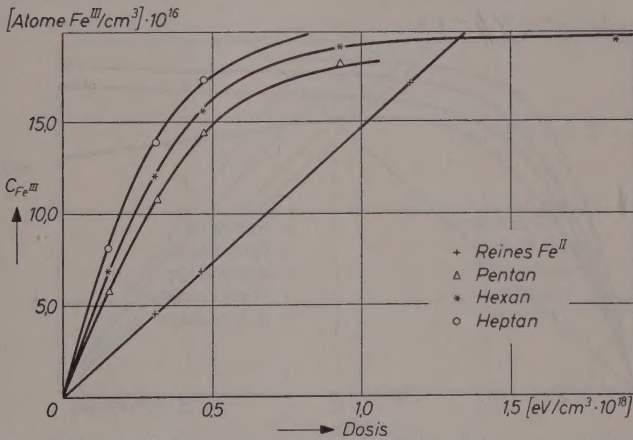


Abb. 1. Abhängigkeit der gebildeten Fe^{3+} -Ionen von der absorbierten Energie in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen

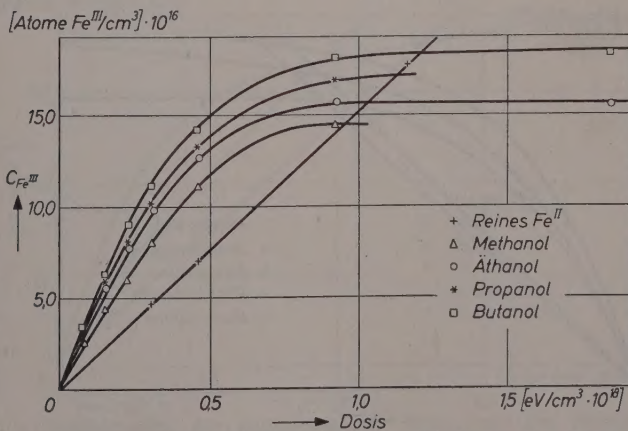


Abb. 2. Zahl der gebildeten Fe^{3+} -Ionen als Funktion der Röntgendosis in Gegenwart von Alkoholen

Weiterhin zeigen die Kurvenscharen der Kohlenwasserstoffe, der Alkohole und Aldehyde, daß mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome die Ausbeuten an Fe^{3+} zunehmen. Eine deutliche Ausnahme bildet Essigsäure, die ähnlich wie Malon- und Bernsteinsäure einen auffallend kleinen Effekt zeigt. In Gegenwart der Essigsäure bleibt die umgesetzte Fe^{2+} -Menge weitgehend proportional der absorbierten

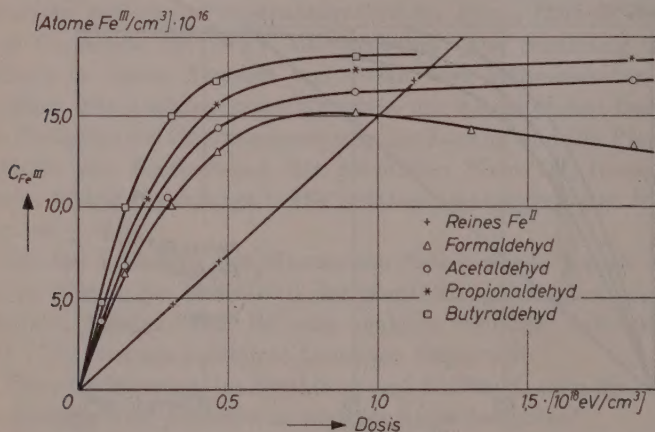


Abb. 3. Abhängigkeit der gebildeten Fe^{3+} -Ionen von der absorbierten Energie in Gegenwart von Aldehyden

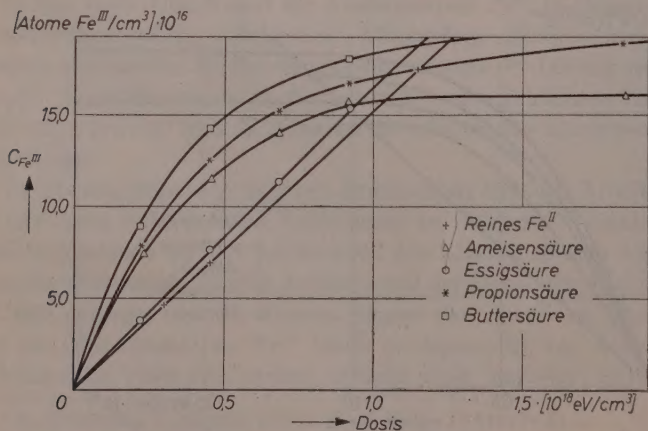


Abb. 4. Zahl der gebildeten Fe^{3+} -Ionen als Funktion der Röntgendosis in Gegenwart organischer Säuren

Energie. So konnten FRITZ-NIGGLI und SCHMIDLIN⁶ bei ihren Messungen in Azetatpuffer eine lineare Abhängigkeit von der Dosis beobachten.

Um diese Versuche quantitativ auszuwerten, wurde der Differentialquotient $\frac{dc}{dE}$ (c = Konzentration des Fe^{3+} , E = absorbierte Energie) für alle untersuchten Reaktionen gebildet. In Übereinstim-

$[Atome\ Fe^{III}/cm^3] \cdot 10^{16}$

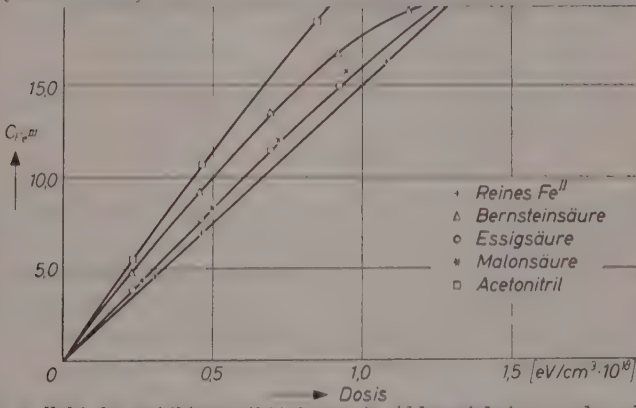


Abb. 5. Zahl der gebildeten Fe^{3+} -Ionen in Abhängigkeit von der absorbierten Energie in Gegenwart von organischen Säuren und Acetonitril

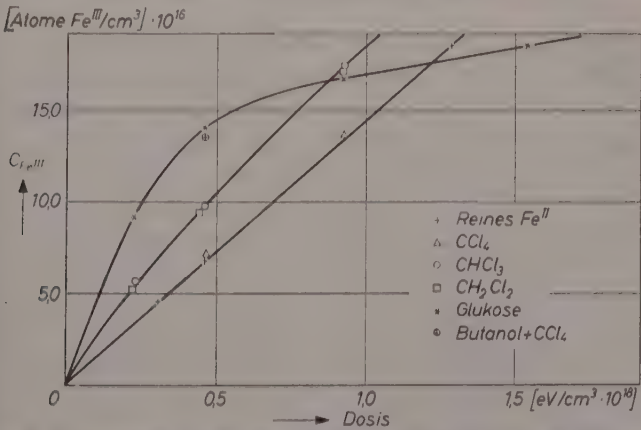


Abb. 6. Abhängigkeit der gebildeten Fe^{3+} -Ionen von der Röntgendosis in Gegenwart einiger organischer Verbindungen

⁶ H. FRITZ-NIGGLI und J. SCHMIDLIN-MESZAROS, Strahlungsth. 95 (1954) 551.

mung mit früheren Arbeiten⁷ wurde für die reine $FeSO_4$ -Lösung Proportionalität zwischen $c_{Fe^{3+}}$ und E bis etwa 50 000 r gefunden. Da sich nahezu bei allen untersuchten organischen Verbindungen die $\frac{dc}{dE}$ -Werte mit der Dosis ändern – wahrscheinlich durch den Einfluß von Sekundärprodukten der Reaktion –, wurde der Wert $\frac{dc}{dE}$ zu Beginn der Reaktion als der geeignetste zur Charakterisierung der oxydativen Wirkung der verschiedenen Zusätze angesehen. Führt man den von BURTON eingeführten G -Wert ein, d. h. die pro 100 eV absorbiertener Energie gebildeten Ionen, so wird $G = \frac{dc}{dE} \cdot 10^{-2}$. Zur Erfassung des zusätzlich gebildeten Fe^{3+} wird als Größe die Differenz

$$G_g - G_{Fe} = G'_S$$

eingeführt. G_g ist der am Nullpunkt gemessene G -Wert der Lösung mit organischer Substanz, und G_{Fe} ist der G -Wert der reinen Fe^{2+} -Lösung. G'_S ist demnach ein Maß für den durch die Gegenwart der organischen Substanz zusätzlich bedingten Anteil an oxydierten Eisen(III)-Ionen. Da aus den qualitativen Befunden mit großer Wahrscheinlichkeit abgeleitet werden kann, daß diese zusätzliche Oxydation auf CH -Bindungen zurückzuführen ist, wurde als weitere Größe eingeführt:

$$S_H = G'_S / Z_{CH}$$

(Z_{CH} die Zahl der CH -Bindungen in der bestehenden Verbindung). S_H ist demnach ein Maß für die Zunahme der Oxydationswirkung pro CH -Bindung. In Tab. 1 sind alle gefundenen Werte zusammengefaßt.

Aus diesen Werten ergibt sich eindeutig, daß alle untersuchten Kohlenwasserstoffe gleiche S_H -Werte besitzen. Daraus darf auf die Gleichwertigkeit aller CH -Bindungen in Kohlenwasserstoffen gegenüber der strahlenchemischen Reaktion geschlossen werden. Vergleicht man damit die Werte für Methylalkohol (5,2), Formaldehyd (13,7) und Ameisensäure (21,2), so ergibt sich mit der Zahl der CO -Bindungen am gleichen C -Atom eine starke Aktivierung der CH -Bindungen. Diese erhöhte Reaktionsfähigkeit einer CH -Bindung in unmittelbarer Nachbarschaft zu CO -Bindungen ist dem Chemiker vertraut und wird mit einer Verminderung der Spaltungsenergie $C-H \rightarrow \cdot \dot{C} + \cdot H$ erklärt, bedingt durch den Einfluß des negativen Substituenten. Dies äußert

⁷ J. WEISS, *Nucleonics* **10**, Nr. 7 (1952) 28.

sich auch in den Frequenzen der CH -Valenz-Schwingungen (Mittel von symmetrischer und asymmetrischer Schwingung): CH_4 2970, CH_3OH 2900, $H_2C=O$ 2850 und HCO_2H 2825 cm^{-1} .

Tabelle 1. Änderung der Oxydationsrate des Fe^{2+} bei strahlenchemischen Reaktionen in Gegenwart organischer Substanzen

Substanz	G_g	G'_S	S_H
Fe^{2+}	15,0		
n-Pentan	41,1	26,1	2,2
n-Hexan	45,6	30,6	2,2
n-Heptan	49,5	34,5	2,2
Methanol	30,6	15,6	5,2
Äthanol	39,8	24,8	5,0
Propanol	43,0	28,0	4,0
n-Butanol	46,2	31,2	3,5
Formaldehyd	42,4	27,4	13,7
Acetaldehyd	49,5	34,5	8,6
n-Propionaldehyd	56,4	41,4	6,7
n-Butyraldehyd	60,3	45,3	5,7
Ameisensäure	36,2	21,2	21,2
Essigsäure	16,9	1,9	0,6
Propionsäure	36,2	21,2	4,2
n-Buttersäure	42,4	27,4	3,9
Glucose	46,2	31,2	4,5
Malonsäure	19,9	1,9	1,0
Bernsteinsäure	20,8	5,8	1,5
CCl_4	15,0	0,0	0,0
$CHCl_3$	27,4	12,4	12,4
CH_2Cl_2	27,0	12,0	6,0
CH_3CN	27,4	12,4	4,1

Beim Vergleich der Werte der verschiedenen Alkohole bzw. Aldehyde untereinander ergibt sich, daß die S_H -Werte mit steigender Kettenlänge sich asymptotisch den Werten der Kohlenwasserstoffe nähern. Die CH -Bindungen mit größerem Abstand von der O -Substitution verhalten sich demnach wie CH -Bindungen in nicht substituierten Kohlenwasserstoffen. Aus den Differenzen der G'_S -Werte von Propanol-n-Butanol bzw. Propionaldehyd-Butyraldehyd ist dies deutlich zu entnehmen; diese sind von der gleichen Größenordnung wie die Differenz zwischen Pentan-Hexan.

Im Gegensatz zu diesem gesetzmäßigen Verhalten der Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und auch der Ameisensäure zeigt die Essigsäure ein anormales Verhalten. Die drei CH -Bindungen bewirken nur eine ganz minimale Erhöhung der Ausbeute an Fe^{3+} . Von allen untersuchten Substanzen mit Ausnahme von CCl_4 besitzt Essigsäure den niedrigsten S_H -Wert. Sehr ähnliche Werte zeigen auch Malonsäure und Bernsteinsäure. In all diesen Fällen handelt es sich um CH -Bindungen in α -Stellung zu Carboxylgruppen, von denen bekannt ist, daß sie sich in ihrem chemischen Reaktionsvermögen stark von normalen CH -Bindungen im Sinne einer leichteren Protonisierung unterscheiden. Es sei nur an den Ersatz von H in Malonsäure durch Alkalimetalle erinnert.

Diese Befunde beweisen, daß negative Substituenten in Kohlenwasserstoffen die steigernde Wirkung der normalen CH -Bindung bei der strahlungschemischen Reaktion $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ in luftgesättigter Lösung meistens im positiven Sinne beeinflussen. Die wenigen Untersuchungen an Chlorverbindungen (Abb. 6) zeigen, daß die Chlor-Kohlenstoffbindung gegenüber CH -Bindungen am gleichen Kohlenstoffatom gleichfalls eine aktivierende Wirkung ausübt, die auch hier mit der Zahl der Chloratome zunimmt. Die aktivierende Wirkung des Sauerstoffs ist jedoch rund doppelt so groß wie die des Chlors. Auch Substitution mit einer Nitrilgruppe wirkt aktivierend, jedoch etwas schwächer als eine OH -Gruppe entsprechend der geringeren Elektronegativität. Ist keine CH -Bindung vorhanden, wie im CCl_4 , so entfällt jegliche aktivierende Wirkung. Auch in Gemischen, z. B. Butanol und Tetrachlorkohlenstoff, wird nur die aktivierende Wirkung von Butanol gemessen (Abb. 6).

Dieses sehr unterschiedliche Verhalten der einzelnen CH -Bindungen legt es nahe, bei Verbindungen wie Alkoholen, Aldehyden und Säuren den verschiedenen CH -Bindungen verschiedene S_H -Werte zuzuschreiben. Dabei muß vereinfachend so verfahren werden, daß für

die Gruppierung $\begin{array}{c} H \\ | \\ HO-C- \\ | \\ H \end{array}$ im Äthylalkohol die Werte des Methylalkohols (5,2) eingesetzt werden bzw. für die Gruppierung $\begin{array}{c} H \\ | \\ HOCO-C- \\ | \\ H \end{array}$

in den höheren Säuren der Wert der Essigsäure (0,6). Auf diese Weise wurden die in Tab. 2 angegebenen S_H -Werte für einzelne CH -Bindungen berechnet. Zum Beispiel für Propionaldehyd: $1 \cdot 13,7 + 2 \cdot 6,9 + 3 \cdot 4,6 = 41,3$.

Tabelle 2. S_H -Werte einzelner CH -Bindungen

	Funktionelle Gruppe	in α -	β -	γ -	δ -	ε - Stellung
Kohlenwasserstoffe	H_3C - 2,2	CH_2 - 2,2	CH_2 - 2,2	CH_2 - 2,2	CH_2 - 2,2	CH_2 2,2
prim. Alkohole	$HOCH_2$ - 5,2	CH_2 - 4,8	CH_2 - 2,7	CH_2 - 1,9		
Aldehyde	$O=CH$ - 13,7	CH_2 - 6,9	CH_2 - 4,6	CH_2 - 2,9		
Säuren	$O=COH$ - 21,2	CH_2 - 0,6	CH_2 - 6,7	CH_2 - 4,3		
Dichlorid	Cl_2CH - 6,0					
Trichlorid	Cl_3C - 12,4					

Bem.: Die aufgeführten Werte gelten nur für eine CH -Bindung.

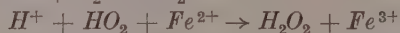
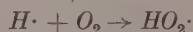
Diese Zusammenstellung zeigt bei Alkoholen und Aldehyden einen gleichsinnigen Einfluß des Schlüsselatoms (Sauerstoff) auf die Kette, der bei den Alkoholen in β -Stellung, bei den Aldehyden in γ -Stellung abklingt. Bei den Säuren dagegen tritt deutlich ein alternierender Effekt ein, indem die CH -Bindungen in α -Stellung desaktiviert werden, während in β - und γ -Stellung wieder deutliche Aktivierung auftritt, die dann auch abklingt wie bei Alkoholen und Aldehyden. Auffallend ist die Ähnlichkeit des Einflusses einer Hydroxylgruppe auf α - CH -, der Carbonylgruppe auf β - CH - und der Carboxylgruppe auf γ - CH -Bindungen. Auf Grund dieser Ähnlichkeit ist auch zu erwarten, daß in den Säuren die δ - CH -Bindungen wiederum unbeeinflusste Werte erreichen.

Da es sich bei allen Umsetzungen um sehr verdünnte Lösungen handelt, so findet der Energieaustausch primär mit dem Wasser statt. Der Reaktionsmechanismus dieser Reaktion ist sehr vielfach erörtert worden⁸. Als Reaktionsprodukte wurden $H_2 + H_2O_2$ sowie die Radikale $H\cdot$ und $OH\cdot$ gefunden⁹. Letztere sind wohl für die meisten weiteren Reaktionen verantwortlich. Für eine luftgesättigte 0,8 n -schwefelsaure

⁸ Vgl. u. a. H. A. DEWHURST, A. H. SAMUEL und J. L. MAGEE, Radiation Res. **1** (1954) 62; M. EBERT, Angew. Chem. **67** (1955) 169.

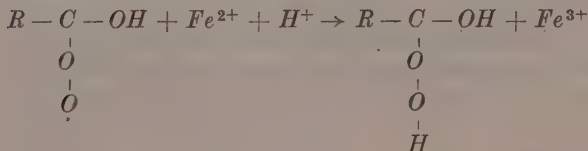
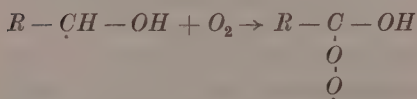
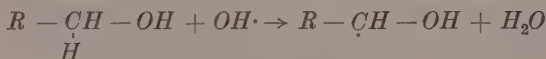
⁹ J. WEISS, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 856; A. O. ALLEN, Rad. Res. **1** (1954) 85.

Eisen(II)sulfatlösung werden nach verschiedenen Autoren¹⁰ folgende Reaktionen angenommen:



Die vorliegende Untersuchung zeigt deutlich beim Zusatz von organischen Substanzen mit CH -Bindungen zum mindesten zu Beginn der Reaktion zusätzlich Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} . Es muß deshalb bei Anwesenheit von organischen Stoffen anfänglich die zusätzliche Bildung von oxydierenden Stoffen angenommen werden. Im Laufe der Bestrahlung treten entweder reduzierend wirkende Sekundärprodukte auf, oder die Konzentration an oxydierend wirkenden Stoffen wird so groß, daß sie miteinander reagieren. Dies muß aus der raschen Abnahme der Steigung der Kurven geschlossen werden. Im waagrechten Teil muß ein Strahlungsgleichgewicht angenommen werden.

Ein eigener Formelumsatz soll aus den vorliegenden Versuchen nicht abgeleitet werden. In Anlehnung an die Anschauungen von LOISELEUR, LATARJE u. CROVISIER¹¹, KOLTHOFF u. MEDALIA¹² hat DEWHURST¹³ einen Formelumsatz für Alkohole aufgestellt, der in seinem ersten Schritt auch unseren neuen Beobachtungen entspricht, nämlich der Bildung organischer Radikale.



¹⁰ F. H. KRENZ und H. A. DEWHURST, J. chem. Physics **17** (1949) 1337; E. J. HART, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 1891.

¹¹ J. LOISELER, R. LATARJE und C. CROVISIER, C. R. Biol. **136** (1942) 57.

¹² J. M. KOLTHOFF und A. J. MEDALIA, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 3777.

¹³ H. A. DEWHURST, J. chem. Physics **19** (1952) 1329.

Dieses Reaktionsschema führt zu Peroxyden, die bei der Bestrahlung der reinen organischen Substanzen in Gegenwart von O_2 nachgewiesen werden konnten¹⁴. Aldehyd als Endstufe dieser Reaktionsfolge ist unwahrscheinlich, da ja diese Verbindungsklasse selbst eine erhöhte Oxydation von Fe^{2+} bewirkt.

Die Tatsache, daß in Eis nur noch eine Fe^{3+} -Ausbeute von 20 % gemessen wird, macht es wahrscheinlich, daß bei der Reaktion Wanderungserscheinungen, Diffusion oder Radikalketten eine wichtige Rolle spielen.

Im Gesamten lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Jeder CH -Bindung ist ein zusätzlicher Oxydationswert beizumessen.
2. Negative Substituenten, besonders Sauerstoff, aber auch Chlor und Stickstoff, vergrößern die Oxydationsrate.
3. Mit der Zahl der negativen Substituenten wächst der S_H -Wert.
4. Eine Ausnahme bilden CH -Bindungen in α -Stellung zu einer Carboxylgruppe.
5. Mit der Entfernung von negativen Substituenten nähert sich der Oxydationswert dem Normalwert der Kohlenwasserstoffe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Stuttgart, Technische Hochschule, Laboratorium für anorganische Chemie
und Röntgeninstitut

¹⁴ NATALIE BACH, Internationale Konferenz für die friedliche Verwendung der Atomenergie, Genf 1955; 8/P/683 U.S.S.R.

Binäre Flüssigkeitsgemische

IV. Volum- Effekteäthanolhaltiger Systeme

Von

WERNER SCHULZE

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 12. 5. 57)

Zur Ergänzung der Meßdaten, die man zur Auswertung mittels statistischer Theorien benötigt, wurden an den 3 Systemen Äthanol-Chlorbenzol, -Brombenzol, -Toluol die Dichten bei 25 und 30°C über den ganzen Konzentrationsbereich bestimmt.

Experimentelles

Es wurde ein Pyknometer von dem in Abb. 1 gezeigten Typ mit etwa 26,2 cm³ Inhalt benutzt. Die Kapillaren wurden so eng gewählt, daß die Dichten noch auf $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ genau angebbar sind. Praktisch bedeutete das keine Schwierigkeit, da dieser Pyknometertyp durch Heber-Wirkung gefüllt wird, was auch unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit möglich ist. — Als Ausgangssubstanzen dienten Äthanol (p. a.), Toluol (p. a.), Chlorbenzol (reinst) und Brombenzol von Merck, die noch über eine 150 cm lange Kolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1:30 fraktioniert wurden. Äthanol wurde vorher nach der Methode von LUND und BJERRUM¹ mit *Mg* (unter *J*₂-Zusatz) absolut gemacht. — Die Mischungen wurden durch Einwaage der Substanzen hergestellt. Der Fehler im Molbruch ist infolge der Wägefehler auf $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ anzusetzen, da jeweils etwa 40 cm³ Mischung hergestellt wurden. Die Volumbe-

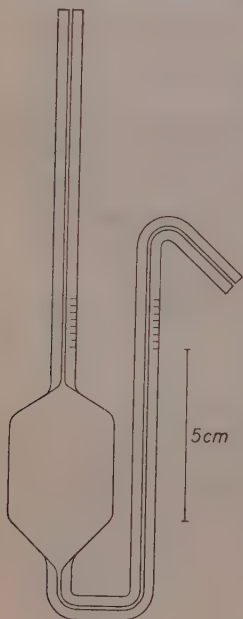


Abb. 1.

¹ Ber. 64 (1931) 210.

stimmung ist bei 26,2 cm³ Gesamtvolumen auf $\pm 0,0003$ cm³ möglich gewesen, während die Temperaturen auf $\pm 0,01^\circ\text{C}$ sicher sind. Auf dieser Grundlage sind die in den Tabellen angegebenen Fehlergrenzen berechnet worden.

Die Tab. 1 bis 3 enthalten die Ergebnisse der Dichtemessungen an den 3 Systemen sowie die daraus berechneten Exzeß-Volumina

$$\Delta V = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_1^0} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_2^0} \right)$$

(x_1, x_2 = Molbrüche; M_1, M_2 = Molgewichte; ϱ_1^0, ϱ_2^0 = Dichten der reinen Stoffe; ϱ = Dichte der Mischung der Konz. x_1) und die Abweichung $\Delta \alpha$ des Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}$ von der Mischungsregel, also die Werte

$$\Delta \alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT} - (x_1 \cdot \alpha_1^0 + x_2 \cdot \alpha_2^0).$$

In Abb. 2 ist ΔV als Funktion der Konzentration dargestellt, während Abb. 3 die Werte von $\Delta V/x_1 x_2$ über den ganzen Konzentrationsbereich wiedergibt. Abb. 4 zeigt die Werte von $\Delta \alpha$ in Abhängigkeit vom Molbruch.

Diskussion

Die *Exzeß-Volumina* ΔV (Abb. 2) werden in der Reihenfolge Toluol, Chlorbenzol, Brombenzol immer negativer und zeigen einen S-förmigen Verlauf. — Der fast lineare Kurventyp, der für $\Delta V/x_A x_B$ (vgl. Abb. 3) hier gefunden wurde, ist auch bei Mischungen unpolarer Stoffe außerordentlich häufig². Daher wird man zu der Vermutung geführt, es müsse sich um eine allgemein die Volumänderungen beherrschende Ursache handeln, die unabhängig ist von der Polarität oder Assoziation der Komponenten.

Eine solche lineare Konzentrationsabhängigkeit des Wertes von $\Delta V/x_A x_B$ könnte man versuchsweise aus einer Änderung der Raumbeanspruchung jedes Moleküls jedweder Sorte infolge seiner veränderten Umgebung zusammensetzen. Der Grenzwert der Funktion bei $x_A = 1$ bedeutet die Volumänderung δV_B , die 1 Mol *B* erleidet, wenn es in unendlich viel *A* gelöst wird, da

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \left(\frac{\Delta V}{x_A x_B} \right) = \lim_{x_A \rightarrow 1} \left(\frac{\Delta V}{x_B} \right) = \delta V_B.$$

² W. SCHULZE, Z. physik. Chem. 197 (1951) 63.

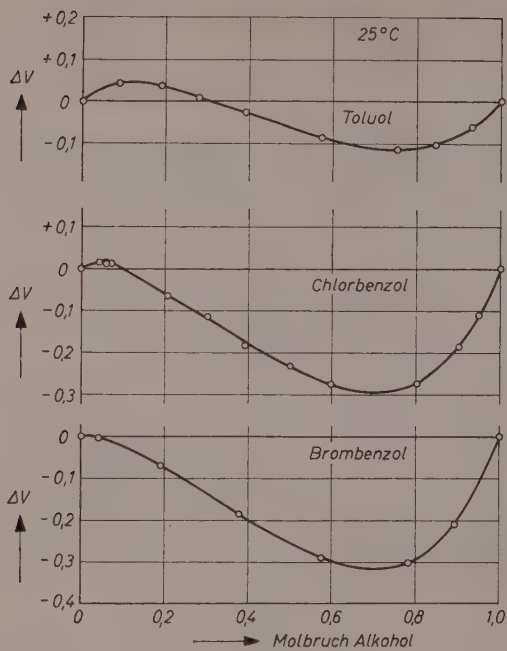


Abb. 2.

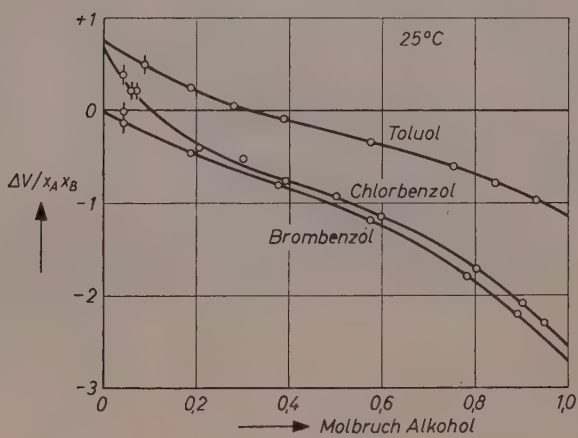


Abb. 3.

Tabelle 1. System Äthanol-Toluol

Molbruch Äthanol	Dichte 25°	Dichte 30°	ΔV^{25}	$(\Delta V/x_A x_B)^{25}$	$\Delta a^{27,5}$
0	0,86080	0,85612	0	+ 0,483 \pm 0,122	0
0,08785	0,85665	0,85188	+ 0,042 \pm 0,006	+ 0,240 \pm 0,038	+ 0,025 \pm 0,016
0,18655	0,85203	0,84718	+ 0,036 \pm 0,006	+ 0,049 \pm 0,027	+ 0,048 \pm 0,016
0,27904	0,84746	0,84266	+ 0,010 \pm 0,006	+ 0,104 \pm 0,022	+ 0,040 \pm 0,016
0,38652	0,84160	0,83678	- 0,025 \pm 0,005	- 0,350 \pm 0,020	+ 0,051 \pm 0,017
0,57338	0,82958	0,82482	- 0,086 \pm 0,005	- 0,617 \pm 0,024	+ 0,050 \pm 0,017
0,75292	0,81477	0,81013	- 0,115 \pm 0,005	- 0,786 \pm 0,032	+ 0,038 \pm 0,017
0,84361	0,80549	0,80091	- 0,104 \pm 0,004	- 0,975 \pm 0,064	+ 0,035 \pm 0,018
0,93158	0,79484	0,79035	- 0,082 \pm 0,004		+ 0,025 \pm 0,017
1	0,78510	0,78076	0		0

 $(\pm 1 \cdot 10^{-5}) (\pm 2,5 \cdot 10^{-5})$

Tabelle 2. System Äthanol-Chlorbenzol

Molbruch Äthanol	Dichte 25°	Dichte 30°	ΔV^{25}	$(\Delta V/x_A x_B)^{25}$	$\Delta a^{27,5}$
0	1,10113	1,09564	0	+ 0,389 \pm 0,149	0
0,04133	1,09333	1,08783	+ 0,0154 \pm 0,006	+ 0,215 \pm 0,106	+ 0,0043 \pm 0,0108
0,05895	1,09003	1,08456	+ 0,0119 \pm 0,006	+ 0,205 \pm 0,089	+ 0,0000
0,07105	1,08769	1,08215	+ 0,0136 \pm 0,006	- 0,402 \pm 0,034	+ 0,0136 \pm 0,0207
0,20373	1,06140	—	- 0,0652 \pm 0,006	- 0,549 \pm 0,025	—
0,30080	1,03989	1,03443	- 0,1156 \pm 0,005		+ 0,0204 \pm 0,0097

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Molbruch Äthanol	Dichte 25°	Dichte 30°	ΔV^{25}	$(\Delta V/x_A x_B)^{25}$	$\Delta a^{27,5}$
0,39056	1,01833	—	— 0,1835 \pm 0,005	— 0,772 \pm 0,022	—
0,49763	0,98942	0,98407	— 0,2320 \pm 0,005	— 0,927 \pm 0,020	+ 0,0305 \pm 0,0122
0,59473	0,96010	—	— 0,2757 \pm 0,005	— 1,143 \pm 0,020	—
0,80192	0,88376	—	— 0,2729 \pm 0,004	— 1,718 \pm 0,028	—
0,90032	0,83868	—	— 0,1865 \pm 0,004	— 2,080 \pm 0,048	—
0,94969	0,81327	0,80875	— 0,1100 \pm 0,004	— 2,302 \pm 0,090	+ 0,0115 \pm 0,0241
1	0,78510	0,78076	0	—	0

Tabelle 3. System Äthanol-Brombenzol

Molbruch Äthanol	Dichte 25°	Dichte 30°	ΔV^{25}	$(\Delta V/x_A x_B)^{25}$	$\Delta a^{27,5}$
0	1,48838	1,48157	0	— 0,148 \pm 0,102	0
0,04163	1,47187	1,46500	— 0,0059 \pm 0,0041	— 0,007 \pm 0,094	+ 0,0103 \pm 0,011
0,04260	1,47140	1,46448	— 0,0003 \pm 0,0038	— 0,007 \pm 0,094	+ 0,0149 \pm 0,011
0,18818	1,40909	1,40232	— 0,0705 \pm 0,0035	— 0,461 \pm 0,023	+ 0,0098 \pm 0,011
0,37518	1,31509	1,30854	— 0,1864 \pm 0,0032	— 0,795 \pm 0,014	+ 0,0094 \pm 0,010
0,57372	1,19171	1,18557	— 0,2906 \pm 0,0030	— 1,188 \pm 0,012	+ 0,0061 \pm 0,011
0,78297	1,02351	1,01803	— 0,3027 \pm 0,0028	— 1,781 \pm 0,016	+ 0,0065 \pm 0,012
0,89227	0,91360	0,90862	— 0,2119 \pm 0,0027	— 2,204 \pm 0,028	+ 0,0015 \pm 0,012
1	0,78510	0,78076	0	—	0

Entsprechendes gilt für die Grenze $x_B = 1$, wodurch δV_A definiert ist. Ein lineares $\Delta V/x_A x_B$ läßt sich mit diesen Grenzwerten schreiben

$$\frac{\Delta V}{x_A x_B} = x_A \cdot \delta V_B + x_B \cdot \delta V_A.$$

Mittels dieser Gleichung läßt sich eine Aufteilung der an 1 Mol Mischung beobachteten Volumänderung ΔV auf Stoff A und Stoff B durchführen, indem man umformt in

$$\Delta V = x_A \cdot (x_B^2 \cdot \delta V_A) + x_B \cdot (x_A^2 \cdot \delta V_B). \quad (1)$$

Nur diese Aufteilung ist möglich, denn natürlich muß die Volumänderung, die 1 Mol A beim Vermischen erleidet, mit δV_A zusammenhängen (und nicht mit δV_B). Die Aufteilung läßt erkennen, daß die Volumänderung, die 1 Mol A erleidet, sich proportional dem Quadrat x_B^2 der Fremdstoff-Konzentration ändert. Entsprechendes gilt für B , dessen Volumänderung x_A^2 proportional ist.

Die modellmäßige Deutung dieser Abhängigkeit bereitet nun aber Schwierigkeiten. Ein Gesichtspunkt, der sich anbietet, wäre die Untersuchung der molekularen Umgebung z. B. eines A -Moleküls. Je mehr B -Moleküle in der Nachbarschaft eines A vorkommen, um so mehr sollte sich die Grenzvolumänderung δV_A auswirken müssen. Der Anteil der AB -Kontakte um ein A herum ist jedoch proportional x_B (wenn man einmal von allen Komplikationen durch Differenzen der Molvolumina bzw. der zwischenmolekularen Kräfte absieht) und nicht proportional x_B^2 . Mit x_B erhält man aber statt Gl. (1)

$$\Delta V = x_A x_B (\delta V_A + \delta V_B),$$

also für $\Delta V/x_A x_B$ nur *waagerechte* Geraden.

Zum gleichen Ergebnis kommt man auch, wenn man jedem Typ von Kontakten (AA , BB bzw. AB) ein Voluminkrement V_{AA} , V_{BB} bzw. V_{AB} (pro Mol Kontakte) zuordnet und die Anzahl der Kontakte abzählt. Dann wäre z. B. (für statistische Unordnung)

$$\Delta V = x_A^2 \cdot V_{AA} + 2 x_A x_B v_{AB} + x_B^2 v_{BB} - x_A v_{AA} - x_B v_{BB}.$$

Die Inkremente v_{AA} bzw. v_{BB} sind natürlich die Molvolumina V_A° bzw. V_B° der reinen Stoffe. Dann schreibt sich

$$\Delta V = x_A [x_B (v_{AB} - V_A^\circ)] + x_B [x_A (x_{AB} - V_B^\circ)],$$

was wiederum waagerechte Geraden $\Delta V/x_A x_B = \text{konst.}$ ergibt, wobei aber nun die Deutung dieser Konstanten k auf das einzige Voluminkrement v_{AB} zurückgeführt ist:

$$v_{AB} = \frac{k}{2} + \frac{V_A^\circ + V_B^\circ}{2}.$$

Berücksichtigt man die Bevorzugung von einer Bindungssorte durch Beachtung der Mischungswärme, so werden nach oben oder unten gekrümmte, aber symmetrische Kurven erhalten. Erst die Beachtung der verschiedenen Molvolumina der Komponenten ergibt schiefe Kurven³. Der Fall der Geradlinigkeit konnte jedoch bisher nicht auf ein vereinfachtes statistisches Modell zurückgeführt werden.

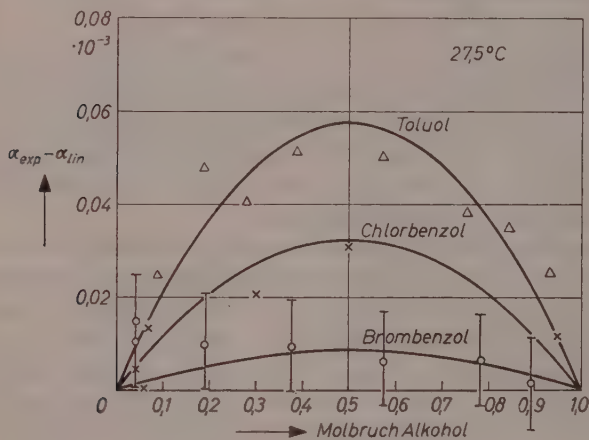


Abb. 4.

In Abb. 4 sind die aus den bei 25 und 30°C gemessenen Dichten berechneten Abweichungen $\Delta\alpha$ der thermischen *Ausdehnungskoeffizienten* von der Additivität graphisch wiedergegeben. Die Kurven sind innerhalb der Fehlergrenzen durch Parabeln darstellbar. Die gemessenen Systeme zeigen positive Abweichungen von der Mischungsregel $\alpha_{\text{lin}} = x_A \alpha_A^\circ + x_B \alpha_B^\circ$. Aus dieser Abweichung muß man folgern, daß die in den Mischungen enthaltenen Molekül-Anordnungen gegen T -Änderung empfindlicher sind, als man nach der Mischungsregel erwarten sollte.

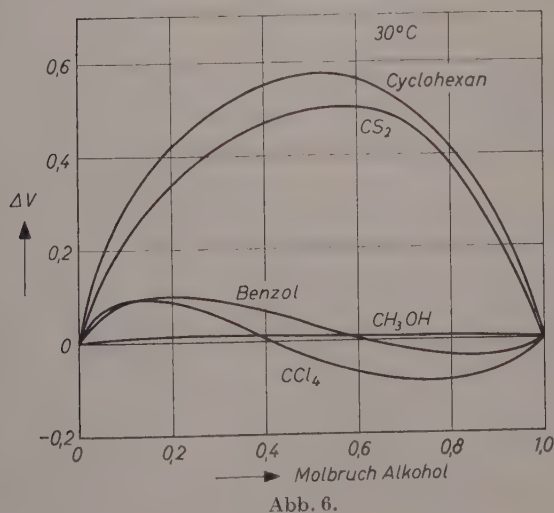
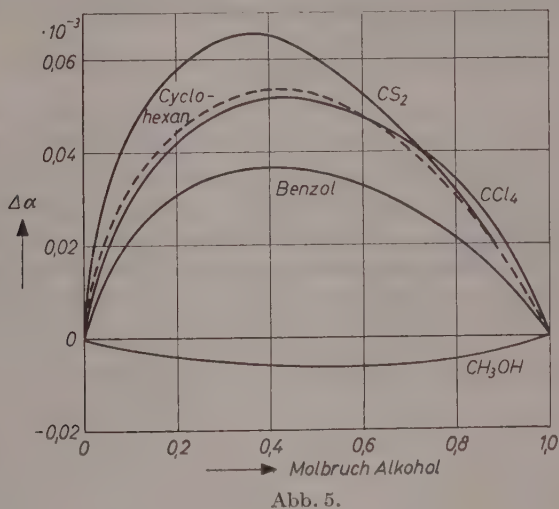
Vergleicht man noch mit den in Abb. 5 dargestellten $\Delta\alpha$ -Werten, die aus Literatur-Daten⁴ berechnet wurden, so erkennt man, daß diese T -Empfindlichkeit bei Äthanol-haltigen Systemen um so kleiner wird, je mehr die Polarität des Partners steigt, z. B. in der Reihe Benzol,

³ I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS und A. ENGLERT-CHWOLES, J. chem. Physics **24** (1956) 518.

⁴ H. STAUDE, Taschenbuch, S. 1412 (Leipzig 1945).

Toluol, Chlorbenzol, Brombenzol. Die Mischung Äthanol-Methanol folgt jedoch fast genau der Mischungsregel.

Vergleicht man ferner $\Delta\alpha$ mit den ΔV -Kurven der Abb. 2 und 6, so ergibt sich, daß fast immer eine höhere Abweichung von α mit einem positiveren ΔV gekoppelt ist. Je lockerer also die entstehende Molekül-



anordnung gepackt ist (ΔV positiver), um so empfindlicher ist die Mischung gegenüber T -Änderungen, wenn man mit den reinen Stoffen vergleicht. Das ist auch modellmäßig unmittelbar einleuchtend. Die einzige Ausnahme bildet das System Äthanol- CCl_4 . Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Ausdehnungskoeffizienten unpolarer Flüssigkeitsgemische nur sehr geringe (positive oder negative) Abweichungen von der Mischungsregel zeigen.

Zusammenfassung

Es werden Dichtemessungen bei 25 und 30°C an den Systemen Äthanol-Toluol, -Chlorbenzol, -Brombenzol mitgeteilt. Die erhaltenen Kurven für die Exzeß-Volumina werden an einfachen Modellen diskutiert. Zusammenhänge zwischen Exzeßvolumen und thermischem Ausdehnungskoeffizienten werden aufgezeigt. Je höher die positive Abweichung des Ausdehnungskoeffizienten von der Mischungsregel ist, um so positiver ist das Exzeßvolumen der (äthanolhaltigen) Mischung.

Anorganisch-Chemisches Institut der Freien Universität, Berlin

Untersuchungen an Thermoketten

II. Ermittlung von konventionellen Überführungsentropien

Von

ROLF HAASE

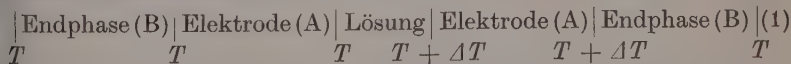
(Eingegangen am 22. 5. 57)

Es wird ein Verfahren beschrieben, nach dem aus EMK-Messungen an Thermoketten konventionelle Werte der Überführungsentropien für einzelne Ionenarten in Elektrolytlösungen ableitbar sind. Dabei wird, wie in einer früheren Arbeit, die Solvatation der Ionen berücksichtigt. Die Konzentrationsabhängigkeit der konventionellen Überführungsentropien und die Bedeutung der Standardwerte dieser Größen werden untersucht.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, wie man aus EMK-Messungen an Thermoketten, die einen einzigen binären (d. h. in zwei Ionenarten dissoziierenden) Elektrolyten enthalten, gewisse Größen gewinnen kann, die sich auf die einzelnen Ionen beziehen. Das Problem ist durch die Solvatation der Ionen besonders kompliziert.

1. Grundlagen

Wir betrachten, wie im letzten Teil der ersten Mitteilung¹, eine Thermokette, die einen einzigen binären (vollständig dissoziierten) Elektrolyten in anfänglich homogener Lösung enthält. Das Phasenschema einer solchen Kette ist:



Hierin bezeichnet T bzw. $T + \Delta T$ die absolute Temperatur an der betreffenden Stelle. In der Lösung befinden sich nur die beiden Ionenarten $+$ (Kationen) und $-$ (Anionen). Für eine dieser Ionensorten (Index i) sind die Elektroden reversibel.

Eine Elektrolytmolekel zerfalle in ν_+ Kationen der elektrochemischen Valenz z_+ (positive ganze Zahl) und ν_- Anionen der elektro-

¹ R. HAASE, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 379. Die Formeln dieser Arbeit werden als „I (. . .)“ zitiert.

chemischen Valenz z_- (negative ganze Zahl). Wir definieren ferner eine positive rationale Zahl q durch die Beziehung:

$$q \equiv \frac{z_+}{z_-} = -\frac{z_-}{z_+}. \quad (2)$$

Weiterhin bedeutet t_i die Überführungszahl der Ionenart i . Es gilt die Identität

$$t_+ + t_- = 1. \quad (3)$$

Die Größen Q_+^* und Q_-^* bzw. S_+^* und S_-^* sind die Überführungswärmen bzw. Überführungsentropien der solvatisierten Ionen in der Lösung, wie früher¹ definiert. $(S_{el}^*)_B$ bedeutet die Überführungsentropie der Elektronen in der Endphase (B), S_a eine bestimmte Linearkombination von molaren Entropien der Elektrodensubstanzen², S_1 bzw. S_2 die partielle molare Entropie des Lösungsmittels bzw. des Elektrolyten in der Lösung, S_i die partielle molare Entropie der solvatisierten Ionenart i in der Lösung und N_i die Solvatationszahl des Ions i .

Herrscht am rechten bzw. linken Ende der Thermokette (1) das elektrische Potential $\varphi + \Delta\varphi$ bzw. φ , so ist $\Delta\varphi$ die meßbare EMK und die Größe

$$\varepsilon \equiv \frac{d\varphi}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \quad (4)$$

die „Thermokraft“ der Kette. Der Anfangswert der Thermokraft bei homogener Elektrolytlösung sei ε_{hom} und der Endwert (gültig für den stationären Zustand) ε_{stat} .

Bei Beachtung von Gl. (2) und (3) sowie des Zusammenhangs

$$S_i^* = \frac{Q_i^*}{T} + S_i \quad (5)$$

finden wir aus den Beziehungen I (68):

² So bedeutet \bar{S}_a im Falle einer Silberelektrode die molare Entropie (\bar{S}_{Ag}) des festen Silbers, bei einer Platin-Wasserstoff-Elektrode die Größe $\frac{1}{2} \bar{S}_{H_2}$ (\bar{S}_{H_2} = molare Entropie des gasförmigen Wasserstoffes), im Falle einer Silber-Silberchlorid-Elektrode den Ausdruck $\bar{S}_{AgCl} - \bar{S}_{Ag}$ (\bar{S}_{AgCl} = molare Entropie des festen Silberchlorids) und bei einer Cadmiumamalgamelektrode, die in eine Cadmiumsalzlösung taucht, die partielle molare Entropie des Cadmiums im Amalgam.

$$\frac{S_i^*}{z_i} + (S_{el}^*)_B = \frac{\bar{S}_a}{z_i} + \frac{N_i}{z_i} S_1 \pm \frac{1-t_i}{v_+ v_- q T} (v_+ Q_+^* + v_- Q_-^*) - \mathfrak{F} \varepsilon_{hom}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{t_+}{z_+} S_+^* + \frac{t_-}{z_-} S_-^* + (S_{el}^*)_B &= \frac{\bar{S}_a}{z_i} \mp \frac{(1-t_i) S_2}{v_+ v_- q} \\ &+ \left(\frac{t_+}{z_+} N_+ + \frac{t_-}{z_-} N_- \right) S_1 - \mathfrak{F} \varepsilon_{hom}. \end{aligned} \quad (7)$$

Hierin bedeutet \mathfrak{F} die Faradaysche Konstante. Das obere bzw. untere Vorzeichen gilt, wenn das Ion i das Kation (+) bzw. das Anion (-) ist.

Wie noch im einzelnen gezeigt wird, sind sämtliche Größen auf der rechten Seite von Gl. (6) bzw. (7) aus Meßdaten zu gewinnen. Daher kann man zunächst die Ausdrücke

$$S_+^* + z_+ (S_{el}^*)_B \quad \text{und} \quad S_-^* + z_- (S_{el}^*)_B \quad (8)$$

ermitteln³. Legt man durch eine sinnvolle Konvention (vgl. unten) die Überführungsentropie der Elektronen fest, so kann man zu konventionellen Werten der Überführungsentropien der beiden Ionenarten in der Lösung gelangen. Dies wird im folgenden näher ausgeführt werden.

2. Entropien

Die in Gl. (6) und (7) auftretenden Größen \bar{S}_a , S_1 und S_2 können tabellierten Gleichgewichtsdaten entnommen werden. Dabei ist die Konzentrationsabhängigkeit von S_1 und S_2 zu beachten. Es gilt⁴:

$$S_1 = S_{01} + v R M_1 m \left[\varphi + T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{P, m} \right], \quad (9)$$

$$S_2 = S_2^0 - v R \left[\ln (v_{\pm} m \gamma) + T \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_{P, m} \right] \quad (10)$$

mit den Abkürzungen

$$v \equiv v_+ + v_-, \quad v_{\pm} \equiv (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}. \quad (11)$$

Hierin ist S_{01} die molare Entropie des reinen Lösungsmittels bei den vorgegebenen Werten der Temperatur T und des Druckes P , R die

³ Daraus ergibt sich nur die Linearkombination

$$v_+ S_+^* + v_- S_-^*$$

der Überführungsentropien der Ionen.

⁴ Vgl. R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

Gaskonstante, M_1 die Molmasse (das „Molekulargewicht“) des Lösungsmittels (gemessen in kg mol^{-1}), m die Molarität des Elektrolyten (gemessen in mol kg^{-1}), φ der praktische osmotische Koeffizient, γ der mittlere praktische Aktivitätskoeffizient und S_2^0 der Standardwert der partiellen molaren Entropie des Elektrolyten, d. h. der Wert von S_2 in einer hypothetischen ideal verdünnten Lösung ($\gamma = 1$) der mittleren Ionenmolarität Eins ($\nu_{\pm} m = 1$).

Die Größen φ und γ sind als Funktionen von m in der Literatur angegeben. Konventionelle Werte von \bar{S}_a , S_{01} und S_2^0 finden sich ebenfalls in Tabellenwerken. Die Konvention bei diesen numerischen Angaben besteht darin, daß der Nullpunktwert der molaren Entropie jedes reinen kondensierten Stoffes, der sich bis zum absoluten Nullpunkt im inneren Gleichgewicht befindet, gleich Null gesetzt wird (PLANCKsche Normierung). Dadurch ergeben sich nach Gl. (6) und (7) konventionelle Werte der Größen (8).

Im Gegensatz zur partiellen molaren Entropie S_2 des Elektrolyten können die partiellen molaren Entropien einzelner geladener Teilchenarten nicht ohne zusätzliche Annahmen aus experimentellen Daten gewonnen werden. Dementsprechend bleibt der zu den Größen (8) analoge Ausdruck

$$S_i + z_i (S_{ei})_A$$

$[(S_{ei})_A$ = partielle molare Entropie der Elektronen in der metallischen Phase der Elektrode (A)] unbestimmt. Die Kenntnis dieses Ausdrucks würde gemäß I (54) auf den Temperaturkoeffizienten des Elektrodenpotentials führen. Auch aus unseren Betrachtungen über die Überführungsentropien lassen sich keine Aussagen über die obige Größe ableiten.

3. Solvatationszahlen, Überführungszahlen und Überführungswärmen

Außer den genannten Größen und der direkt meßbaren Thermokraft ε_{hom} erscheinen in Gl. (6) und (7) noch die Solvatationszahlen N_i , Überführungszahlen t_i und Überführungswärmen Q_i^* der beiden Ionenarten in der Lösung.

Für die Solvatationszahlen, die wir hier als konzentrationsunabhängig vorausgesetzt haben¹, gibt es mehrere Bestimmungsmethoden, von denen jedoch keine zuverlässig ist⁵. Das eindeutigste Verfahren beruht auf einer Diskussion der Grenzwerte der Beweglich-

⁵ Vgl. R. A. ROBINSON und R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, London 1955.

keiten für unendliche Verdünnung in Verbindung mit Ermittlungen der elektrolytischen Lösungsmittelüberführung*.

Die Überführungszahlen, die von der Konzentration abhängen, sind direkt meßbar und in Tabellenwerken zugänglich.

Die Überführungswärmen treten in der Kombination $\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^*$ in Gl. (6) auf. Dieser Ausdruck ist eine Funktion der Konzentration und kann entweder aus dem Soret-Koeffizienten s nach I (42):

$$\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^* = -\nu RT^2 s \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln m} \right)_{T,P} \right] (1 - NM_1 m) \quad (12)$$

oder aus der Differenz der Thermokräfte $(\varepsilon_{stat} - \varepsilon_{hom})$ gemäß I (63):

$$\pm \frac{1 - t_i}{\nu_+ \nu_- q T} (\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^*) = - \frac{\mathfrak{F} (\varepsilon_{stat} - \varepsilon_{hom})}{\nu_i N_i M_1 m} \quad (13)$$

$$1 + \frac{1}{(1 - t_i)(1 - NM_1 m)}$$

ermittelt werden. Die Größe

$$N = \nu_+ N_+ + \nu_- N_- \quad (14)$$

ist die Solvatationszahl des Elektrolyten.

4. Überführungsentropie der Elektronen

Für die direkt meßbare Thermokraft ε_{AB} eines aus den Metallen A und B bestehenden Thermoelementes gilt⁶:

$$\mathfrak{F} \varepsilon_{AB} = (S_{el}^*)_A - (S_{el}^*)_B, \quad (15)$$

worin $(S_{el}^*)_A$ bzw. $(S_{el}^*)_B$ die Überführungsentropie der Elektronen im metallischen Leiter A bzw. B bedeutet. Ferner läßt sich ableiten⁷:

$$\mathfrak{F} \tau = -T \left(\frac{\partial S_{el}^*}{\partial T} \right)_P. \quad (16)$$

* Vgl. R. HAASE, Z. Elektrochem. (im Druck).

⁶ Vgl. R. HAASE, Z. Naturforsch. **11a** (1956) 681.

⁷ In den Tabellenwerken haben die Thermokraft ε , der PELTIER-Koeffizient $\pi = T\varepsilon$ und der THOMSON-Koeffizient $\tau = T d\varepsilon/dT$ eines einzelnen Metalls entgegengesetztes Vorzeichen wie die entsprechenden Größen in einer früheren Mitteilung⁶. Während diese Vorzeichenfrage für Gl. (15) belanglos ist — da es sowieso willkürlich ist, ob wir ε_{AB} mit $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ oder mit $\varepsilon_B - \varepsilon_A$ identifizieren —, ist sie entscheidend für Gl. (16). Der konventionelle THOMSON-Koeffizient τ ist so definiert, daß in der Energiebilanzgleichung (26) der früheren Arbeit⁶, durch welche die lokale Zunahmegeschwindigkeit der Dichte der inneren Energie (u) des Metalls angegeben wird, der Koeffizient von \vec{I} grad T (\vec{I} = Vektor der elektrischen Stromdichte) gleich dem negativen Wert von τ wird:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_{\text{THOMSON-Effekt}} = -\tau \vec{I} \text{ grad } T,$$

worin t die Zeit bedeutet.

Hierbei ist τ der aus dem THOMSON-Effekt für jedes Metall einzeln bestimmbare THOMSON-Koeffizient. Weiterhin folgt durch Integration (bei konstantem Druck P) aus Gl. (16), wenn wir diese sowohl auf den Leiter A als auch auf den Leiter B anwenden:

$$(S_{el}^*)_A = (S_{el}^*)_A^0 - \mathfrak{F} \int_0^T \frac{\tau_A}{T} dT, \quad (17a)$$

$$(S_{el}^*)_B = (S_{el}^*)_B^0 - \mathfrak{F} \int_0^T \frac{\tau_B}{T} dT, \quad (17b)$$

worin der Index 0 den Grenzwert für $T \rightarrow 0$ anzeigt. Auf Grund der empirisch erwiesenen Beziehung

$$\lim_{T \rightarrow 0} \tau = 0 \quad (18)$$

konvergieren die Integrale in Gl. (17), so daß den Überführungsentropien und ihren Grenzwerten für $T \rightarrow 0$ endliche Werte zugeordnet werden können. Aus Gl. (15) und (17) ergibt sich:

$$\epsilon_{AB} = \frac{1}{\mathfrak{F}} \left[(S_{el}^*)_A^0 - (S_{el}^*)_B^0 \right] - \int_0^T \frac{\tau_A - \tau_B}{T} dT. \quad (19)$$

Die schon von NERNST⁸ postulierte und auf Grund aller neueren experimentellen Ergebnisse sichergestellte Aussage

$$\lim_{T \rightarrow 0} \epsilon_{AB} = 0 \quad (20)$$

führt mit Gl. (15) oder (19) auf die Feststellung:

$$(S_{el}^*)_A^0 = (S_{el}^*)_B^0. \quad (21)$$

Der Nullpunktwert der Überführungsentropie der Elektronen ist also unabhängig von der Natur des Metalls.

Man kann nun mit TEMKIN und CHOROSCHIN⁹ der Aussage (21) dadurch Rechnung tragen, daß man für jedes Metall ansetzt:

$$(S_{el}^*)_0 = 0. \quad (22)$$

⁸ W. NERNST, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.

⁹ M. I. TEMKIN und A. W. CHOROSCHIN, Journ. phys. Chim. (russ.) **26** (1952) 500, 773.

Mit dieser Normierung erhält man aus Gl. (16) oder (17) für einen beliebigen metallischen Leiter den konventionellen Wert der Überführungsentropie der Elektronen:

$$S_{el}^* = - \mathfrak{F} \int_0^T \frac{\tau}{T} dT, \quad (23)$$

der demnach allein aus Messungen des THOMSON-Koeffizienten τ in Abhängigkeit von der Temperatur T ableitbar ist.

5. Konventionelle Überführungsentropien der Ionen

Wenn man in Gl. (6) und (7) bei der zahlenmäßigen Auswertung der Entropien — wie oben beschrieben — die PLANCKSche Normierung benutzt, erhält man konventionelle Werte der Ausdrücke (8). Zieht man auch die Normierung (22) heran und benutzt demgemäß Gl. (23) zur Ermittlung der Überführungsentropie der Elektronen, so lassen sich die Größen (8) durch diese zweite Konvention in ihre Summanden aufspalten. Man gewinnt so schließlich die *konventionellen Überführungsentropien* S_+^* und S_-^* der beiden solvatisierten Ionenarten der Elektrolytlösung.

6. Konzentrationsabhängigkeit der Überführungsentropien

Für die konventionelle Überführungsentropie S_i^* einer solvatisierten Ionenart i gilt nach Gl. (5):

$$S_i^* = \frac{Q_i^*}{T} + S'_i + N_i S_1, \quad (24)$$

worin $S'_i = S_i - N_i S_1$ die partielle molare Entropie der unsolvatisierten Ionenart i in der Lösung bedeutet. Die Summanden der rechten Seite von Gl. (24) betrachten wir einzeln.

Wie aus der Analyse der Soret-Effekt-Daten mit Gl. (12) hervorgeht, setzt sich der Ausdruck $v_+ Q_+^* + v_- Q_-^*$ bei hoher Verdünnung additiv aus Ionenanteilen zusammen¹⁰. Wenn wir also den Grenzwert von Q_i^* bei unendlicher Verdünnung mit Q_i^{*0} bezeichnen, können wir für die Überführungswärme einer solvatisierten Ionensorte i ansetzen:

$$Q_i^* = Q_i^{*0} + q_i. \quad (25)$$

Hierin ist q_i eine bei $m = 0$ verschwindende Konzentrationsfunktion und Q_i^{*0} bei gegebener Temperatur und vorgegebenem Lösungsmittel

¹⁰ Vgl. K. F. ALEXANDER, Z. physik. Chem. **203** (1954) 213.

eine individuelle Größe, in der allerdings eine unbestimmte additive Konstante bleibt.

Die partielle molare Entropie S'_i der unsolvatisierten Ionenart i wird in folgender Form geschrieben:

$$S'_i = S_i'^0 - R \left[\ln (v_i m \gamma_i) + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, m} \right], \quad (26)$$

worin γ_i der (konzentrationsabhängige) Aktivitätskoeffizient der Ionensorte i und $S_i'^0$ der Standardwert der partiellen molaren Entropie, d. h. der Wert von S'_i für eine hypothetische ideal verdünnte Lösung ($\gamma_i = 1$) der Ionenmolarität Eins ($v_i m = 1$) ist. Mit den Beziehungen

$$S_2 = v_+ S'_+ + v_- S'_-, \quad \gamma = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$$

folgt aus Gl. (10), (11) und (26):

$$S_2^0 = v_+ S_+'^0 + v_- S_-'^0.$$

Da dieser Ausdruck sich erfahrungsgemäß additiv aus Ionenanteilen zusammensetzt, stellt $S_i'^0$ — wie Q_i^{*0} — eine nur von der Natur des Ions i abhängige Größe dar, wenn man die Temperatur und das Lösungsmittel als vorgegeben betrachtet. Auch $S_i'^0$ enthält eine unbestimmte additive Konstante.

Ferner treten in Gl. (24) die Solvatationszahl N_i (wiederum eine individuelle Konstante) und die partielle molare Entropie S_1 des Lösungsmittels auf. Die letzte Größe ist durch Gl. (9) gegeben.

Aus Gl. (9), (24), (25) und (26) erhalten wir schließlich:

$$S_i^* = S_i'^0 - R \ln (v_i m) - R \left[\ln \gamma_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, m} \right] + v R N_i M_1 m \left[\varphi + T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{P, m} \right] + \frac{q_i}{T} \quad (27)$$

mit

$$S_i'^0 \equiv \frac{Q_i^{*0}}{T} + S_i'^0 + N_i S_{01}. \quad (28)$$

Der Ausdruck (28), der nach obigem bei gegebener Temperatur und vorgegebenem Lösungsmittel eine für das Ion i charakteristische Konstante darstellt, soll als *Standardwert* der konventionellen Überführungsentropie bezeichnet werden.

Für den Grenzübergang zu unendlicher Verdünnung ($m \rightarrow 0$) gilt definitionsgemäß:

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma_i = 1, \quad \lim_{m \rightarrow 0} \varphi = 1, \quad \lim_{m \rightarrow 0} q_i = 0. \quad (29)$$

Damit ergibt sich aus Gl. (27) für den Standardwert der konventionellen Überführungsentropie:

$$S_i^{*0} = \lim_{m \rightarrow 0} [S_i^* + R \ln (v_i m)], \quad (30)$$

wonach diese Größe aus experimentellen Daten ableitbar ist.

S_i^{*0} ist für die Kennzeichnung der nicht-isothermen Transporterscheinungen in Elektrolytlösungen von ähnlicher Bedeutung wie der Grenzwert der Beweglichkeit bei $m = 0$ für die elektrischen Leitungsphänomene und die isotherme Diffusion in Elektrolytlösungen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß S_i^{*0} prinzipiell auch negativ sein kann.

Die von TEMKIN und CHOROSCHIN⁹ bzw. von AGAR und BRECK¹¹ angegebenen Werte für die Überführungsentropien beruhen auf Formeln^{9, 12}, in denen die Solvation noch nicht berücksichtigt ist¹³. Außerdem wurden von den zuerst genannten Autoren bei der Berechnung ideal verdünnte Lösungen vorausgesetzt, während die letztgenannten Autoren die Überführungsentropien nur für diejenigen Ionen ermittelten, für welche die Elektroden reversibel sind.

Die Neuberechnung der Überführungsentropien auf Grund der hier abgeleiteten Beziehungen soll in den folgenden Veröffentlichungen im Laufe der Diskussion von eigenen Meßergebnissen durchgeführt werden.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

¹¹ J. N. AGAR und W. G. BRECK, Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 167, 179.

¹² R. HAASE, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 724.

¹³ Die von den genannten Autoren mit \bar{S}_i bezeichnete Größe entspricht im wesentlichen dem Ausdruck $S_i^* - N_i S_1$.

Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten

3. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Polyacrylnitril und seinen Verseifungsprodukten

Von

H. BAYZER und J. SCHURZ

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 6. 57)

Zusammenfassung

Polyacrylnitril wird heterogen alkalisch verseift. Die dabei anfallenden deutlich gelb bis rot gefärbten Zwischenprodukte werden UV- und UR-spektrographisch untersucht und für ihre Struktur Amidkonfigurationen wahrscheinlich gemacht. Die UR-Spektren werden diskutiert und die meisten Banden können zugeordnet werden.

Summary

Polyacrylonitrile is alkaline-saponified in a heterogeneous manner. The intermediate products, which are brightly colored in yellow to red, are investigated spectrographically. For their structure, amido-configurations are made probable. The IR-spectra are discussed in detail, where-by nearly all peaks can be assigned.

Einleitung

Polyacrylnitril weist gegenüber anderen Hochpolymeren einige auffallende Besonderheiten auf. Wird es stark erhitzt, so tritt keine Depolymerisation, sondern nach anfänglicher auffallender Verfärbung nach Gelb-Orange-Rot-Braun Zersetzung auf. Auch die alkalische Verseifung führt zu solchen hervorstechenden Verfärbungen, wobei die gefärbten Produkte praktisch unlöslich sind. Erst beim Übergang zum Endprodukt, der Polyacrylsäure, wird die Verbindung zugleich mit dem Farbloswerden wieder löslich. Übrigens müssen alle diese gefärbten Produkte vor der Stufe des Polyacrylamids liegen, denn Verseifungsexperimente an dieser Substanz führen sofort ohne jede Farbbildung zur Säure. Zuletzt muß noch das ebenfalls bemerkenswerte spektroskopische Verhalten im UV angeführt werden; obwohl Polyacrylnitril seiner Zusammensetzung nach im Quarz-UV nicht absor-

bieren dürfte, zeigt es eine signifikante Eigenabsorption im Bereich um $37\,000\text{ cm}^{-1}$, wie schon verschiedentlich betont wurde¹.

Es liegen bereits einige Arbeiten vor, die diese Farbeffekte beim PAN (= Polyacrylnitril) untersuchen; sie alle bringen experimentelle Befunde und mehr oder weniger wahrscheinliche, leider meist wenig direkt untermauerte Hypothesen^{2, 3, 4, 5}. Von einer wirklichen Lösung ist das Problem jedoch nach wie vor weit entfernt. Uns fiel auf, daß die Einwirkung von Hitze und Lauge beim PAN zu weitgehend ähnlichen Effekten führte. Da die alkalische Verseifung experimentell einfach schien, haben wir sie zunächst untersucht. Leider zeigte es sich, daß es praktisch kaum möglich ist, eine bestimmte Zwischenstufe der Verseifung zu reproduzieren.

Als bemerkenswerter Befund erscheint die Tatsache, daß bei Verseifungsprodukten des Polyacrylnitrils, die visuell deutlich gefärbt sind, dennoch im UR-Spektrum kein Unterschied zu unbehandeltem PAN gefunden wird. Auch die Unterschiede im UV sind unspezifisch, soweit Verseifungsprodukte noch der UV-spektrographischen Messung zugänglich sind. Die auffallenden Verfärbungen, die Hand in Hand mit einer fast völligen Unlöslichkeit gehen, werden also im UR-Spektrum nur recht wenig reflektiert. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über unsere Versuchsergebnisse. Das Problem des chromophoren Verhaltens von PAN ist damit noch nicht gelöst, jedoch einige Grundlagen für eine besser fundierte Diskussion geschaffen. Weitere Arbeiten sind im Gange.

Experimentelles und Resultate

Das PAN, ein Handelsprodukt, wurde im allgemeinen ungereinigt verwendet. Die Herstellung der Präparate ist bei den Ergebnissen beschrieben. Tyndallkorrektur wurde im allgemeinen keine durchgeführt. Die UV-Messungen wurden mit einem Beckman-DU-Gerät, die UR-

¹ E. TREIBER, W. BERNDT und H. TOPLAK, *Angew. Chem.* **67** (1955) 69.

² R. C. HOUTZ, *Textile Res. J.* **20** (1950) 786.

³ J. MCCARTNEY, *Mod. Plastics* **1953**, Juli.

⁴ W. J. BURLANT und J. L. PARSONS, *J. Polymer Sci.* **22** (1956) 249 (hier auch weitere Literaturhinweise)

⁵ H. KOBAYASHI, *Chem. High Polym. Japan.* **11** (1954) 84, 496; S. SUZUKI, *Chem. High Polym. Japan.* **11** (1954) 41, 378.

Messungen mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrophotometer durchgeführt. Hinsichtlich Bezeichnungsweise und Darstellung gilt das schon früher Gesagte⁶.

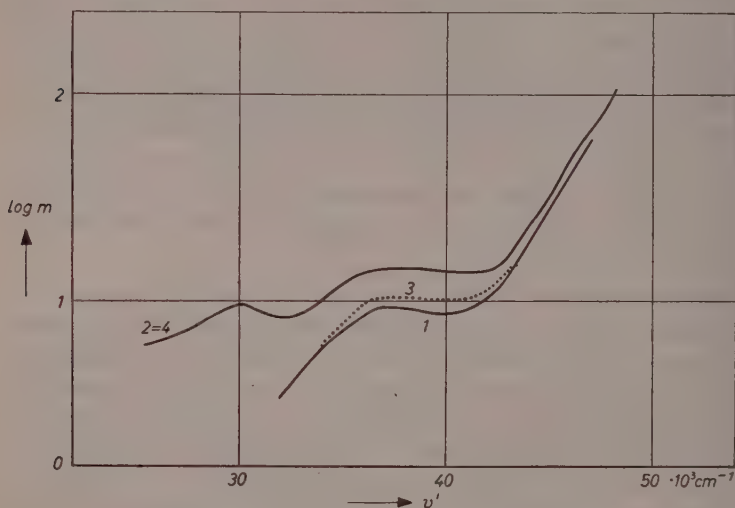


Abb. 1. UV-Spektren von Polyacrylnitrilfilmen

Kurve 1 PAN-Film aus DMF eingedunstet

Kurve 2 PAN-Film nach fünfminütiger Verseifung mit 8%iger NaOH bei 100°C

Kurve 3 Verseifter PAN-Film mit konz. HCl erhitzt

Kurve 4 Film wie in Kurve 3, aber nochmals mit 8%iger NaOH in der Hitze behandelt

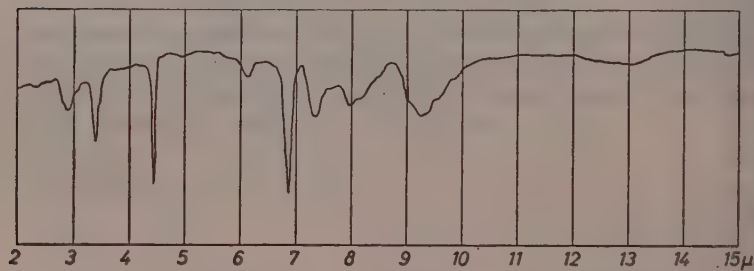


Abb. 2. UR-Spektrum von unbehandeltem Polyacrylnitril

⁶ J. SCHURZ, H. BAYZER und H. STÜBCHEN, Makromolekulare Chem. **23** (1957) 152.

1. Untersuchungen an PAN

Alle unsere Untersuchungen wurden an einem Handelsprodukt der Firma Bayer-Leverkusen durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Dimethylformamid verwendet. Da dessen Durchlässigkeit im UV jedoch nur etwa bis zu einer Wellenzahl von $37\,000\text{ cm}^{-1}$ reicht⁷, wurden für die UV-Untersuchungen aus den DMF-Lösungen durch Eindunsten im Vakuumexsikkator Filme gewonnen. Diese wurden einen Tag lang in Alkohol gelegt, um noch anhaftendes DMF zu entfernen. In Abb. 1,

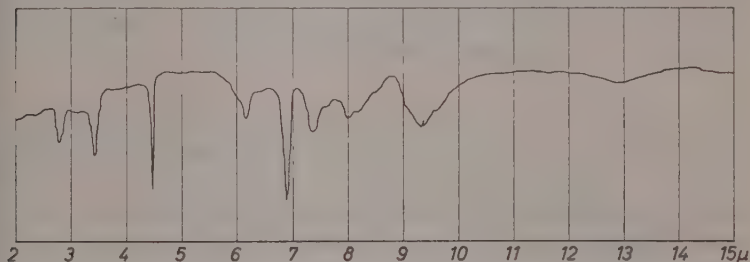
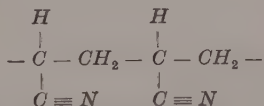


Abb. 3. UR-Spektrum von PAN, das mit 20%iger NaOH in der Kälte behandelt wurde

Kurve 1 ist das UV-Spektrum dieser Filme wiedergegeben. Dabei zeigt sich eine sehr deutlich ausgeprägte Schulter, die sich bei genauerer Betrachtung in ein Maximum bei etwa $37\,500\text{ cm}^{-1}$ und ein Minimum bei etwa $40\,000\text{ cm}^{-1}$ zerlegen läßt (vgl. 2. Mitt.).

Für die UR-Aufnahmen wurde das PAN-Pulver mit KBr gepreßt und so untersucht. Abb. 2 zeigt das dabei erhaltene Spektrum. Der Struktur nach



waren folgende Banden sicher zu erwarten:

- 3,42 μ (2924 cm^{-1}) CH-Valenzschwingung
- 4,46 „ (2242 cm^{-1}) $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung
- 6,87 „ (1456 cm^{-1}) CH_2 -Deformationsschwingung.

Von den außerdem noch aufgetretenen Banden dürfte die bei $7,35\text{ }\mu$ (1360 cm^{-1}) der CH-Deformationsschwingung zuzuschreiben sein. Die

⁷ J. SCHURZ und H. STÜBCHEN, Z. Elektrochem. 61 (1957) 754.

beiden Banden bei $2,92 \mu$ (3425 cm^{-1}) und $6,14 \mu$ (1629 cm^{-1}) dürften aus nicht entfernbarem Wasser der KBr-Preßlinge stammen.

Wird das PAN-Pulver in der Kälte mit 20 %iger Natronlauge behandelt, tritt nach einiger Zeit eine leichte Gelbfärbung auf. Es sollte nun festgestellt werden, ob sich diese Verfärbung im UR-Spektrum schon irgendwie bemerkbar macht. Wie man jedoch aus Abb. 3 ersehen kann, stimmt das UR-Spektrum eines so behandelten PAN mit dem von unbehandeltem, abgesehen von einer Verschiebung der Bande bei $2,92 \mu$ (3425 cm^{-1}) nach $2,78 \mu$ (3597 cm^{-1}), genau überein. Es treten jedenfalls noch keine neuen Banden auf, die auf eine tiefergreifende Änderung im Strukturgefüge des Polymeren hindeuten würden.

2. Die alkalische Verseifung von PAN

Werden das pulverige PAN oder auch PAN-Filme mit Natronlauge erhitzt, tritt Ammoniakgeruch auf, und es setzt eine rasche Verfärbung über Orange nach Rot ein. Zur Verseifung wurde durchwegs 8 %ige Natronlauge verwendet. Um die Versuchsbedingungen zu normieren, wurde die Verseifung immer mit denselben Substanzmengen und bei derselben Temperatur (100°C) durchgeführt. Unter diesen Bedingungen erreicht das PAN-Pulver bereits nach zwei Minuten das Maximum an Rotfärbung. Wird die Verseifung dann noch weiter fortgesetzt, hellt sich die Farbe des Verseifungsproduktes nach und nach wieder auf und das bisher pulverige Produkt geht in eine zähflüssige Masse über. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß ein Teil bereits eine Umwandlung bis zur Polyacrylsäure durchgemacht hat. Bei den PAN-Filmen tritt dagegen die Verfärbung nicht so spontan auf, doch ist auch in diesem Falle nach fünf Minuten eine deutliche Rotfärbung zu bemerken. Sowohl Pulver als auch Film sind nach der Verseifung in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich geworden. Die UV-Untersuchungen konnten aus diesem Grunde nur an Filmen durchgeführt werden. Dabei mußte jedoch darauf geachtet werden, daß bei der Verseifung keine Trübung der Filme auftritt. Abb. 1, Kurve 2 zeigt das Spektrum eines solchen verseiften, rot gefärbten PAN-Filmes. Die auffallendste Änderung gegenüber dem Spektrum des unbehandelten Filmes (Abb. 1, Kurve 1) ist eine starke Absorptionserhöhung im Gebiet von 30000 cm^{-1} und das Auftreten eines Maximums in diesem Gebiet.

Für die Untersuchungen im UR-Spektralbereich wurde das rote Pulver, das man bei zweiminütiger Verseifung mit 8 %iger Natronlauge erhält, mit KBr gepreßt. Das Spektrum ist in Abb. 4 wiedergegeben.

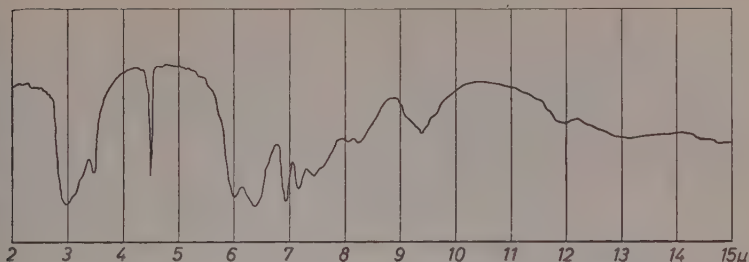


Abb. 4. UR-Spektrum von PAN, das mit 8%iger NaOH zwei Minuten lang auf 100° C erhitzt wurde

Eine Reihe von Banden läßt sich gleich wie beim unbehandelten PAN zuordnen:

- 3,42 μ (2924 cm^{-1}) CH-Valenzschwingung
- 4,46 „ (2242 „) $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung
- 6,89 „ (1451 „) CH_2 -Deformationsschwingung
- 7,40 „ (1351 „) CH-Deformationsschwingung?

Das gemeinsame Auftreten der drei intensiven Banden bei 2,94 μ (3401 cm^{-1}), 5,95 μ (1681 cm^{-1}) und 6,36 μ (1572 cm^{-1}) läßt auf die Ausbildung von sekundären Amidgruppen schließen. Dabei wäre die Bande bei 2,94 μ (3401 cm^{-1}) der NH-Valenzschwingung, diejenige bei 5,95 μ (1681 cm^{-1}) der C=O-Valenzschwingung (Amidbande I) und die bei 6,36 μ (1572 cm^{-1}) der NH-Deformationsschwingung (Amidbande II) zuzuschreiben. Nach dem UR-Spektrum spricht also viel dafür, daß die Verseifung beim PAN (ebenso wie beim Vinyon N) zur Ausbildung von Säureamidgruppen führt, womit eine Quervernetzung Hand in Hand geht, die zum Unlöslichwerden des Produktes führt.

Werden die rot gefärbten Verseifungsprodukte mit konzentrierter Salzsäure behandelt, so hellt sich in der Kälte die Farbe auf, beim Erhitzen aber verschwindet sie völlig und man erhält wieder ein rein weißes Produkt. Das UV-Spektrum der Filme ist dabei seiner Form nach mit dem der unbehandelten Filme identisch und zeigt nur eine geringfügige Extinktionserhöhung (Abb. 1, Kurve 3).

Im UR-Spektrum des entfärbten Verseifungsproduktes von PAN (Abb. 5) erkennen wir als wesentlichstes Merkmal eine deutliche Intensitätsabnahme der den NH-Valenz- und NH-Deformationsschwingungen zugeschriebenen Banden, wobei erstere etwas nach größeren

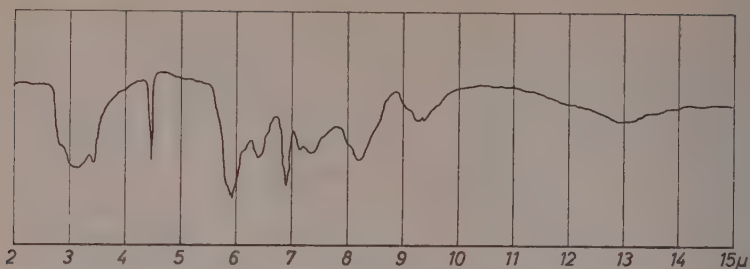


Abb. 5. UR-Spektrum von verseiftem PAN, welches anschließend mit konz. *HCl* erhitzt wurde

Wellenlängen verschoben wurde (von $2,94\ \mu$ [$2401\ \text{cm}^{-1}$] nach $3,12\ \mu$ [$3205\ \text{cm}^{-1}$]). Die Intensität der $C=O$ -Bande hat sich dagegen unter Beibehaltung der spektralen Lage ($5,91\ \mu$ [$1692\ \text{cm}^{-1}$]) eher verstärkt. Die Salzsäurebehandlung scheint also zu einer Abnahme der Anzahl der Säureamidgruppen bei gleichzeitiger vermehrter Ausbildung von $C=O$ -Chromophoren zu führen.

Werden die entfärbten Filme bzw. Pulver wieder mit 8 %iger Natronlauge erhitzt, verfärben sie sich wiederum sehr rasch gegen Rot. Es handelt sich also hierbei um reversible Vorgänge. Die UV- und UR-Spektren zeigen das gleiche Bild wie bei der Verseifung von unbehandeltem PAN (Abb. 1, Kurve 2, bzw. Abb. 3). Es war zuerst nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob der gebildete rote Farbstoff durch die Salzsäurebehandlung herausgelöst wird oder ob es sich um ein p_H -abhängiges Gleichgewicht von fest im Verseifungsprodukt eingebauten chromophoren Gruppen handelt. Es wurde daher unter Verwendung größerer Mengen von PAN-Pulver versucht, den roten Farbstoff des Verseifungsproduktes in der zur anschließenden Entfärbung verwendeten Salzsäure anzureichern. Dies gelang jedoch nicht, denn auch nach Neutralisation bzw. Alkalisierung der Salzsäure zeigt diese keine nennenswerte Färbung. Man kann so mit einiger Sicherheit annehmen, daß die bei der alkalischen Verseifung entstehende rot gefärbte Verbindung zumindest zum Großteil fest im Verseifungsprodukt eingebaut ist. Bei der UV-spektrographischen Untersuchung der Salzsäureauszüge mußte die Feststellung gemacht werden, daß trotz vollkommen analoger Durchführung der Versuche jeweils verschiedene UV-Spektren erhalten wurden. Dabei waren die Verseifungsprodukte visuell vollkommen gleich gefärbt und zeigten auch in ihren UR-

Spektren keinerlei Unterschiede. In Abb. 6 ist eine Auswahl solcher erhaltener Spektren wiedergegeben. Die Arbeiten darüber werden fortgesetzt, und es soll versucht werden, durch Untersuchungen an Modellsubstanzen Hinweise über die in den Salzsäureauszug übergegangenen Verbindungen zu erhalten. Durch die Behandlung des Verseifungsproduktes von PAN mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze wird die Verbindung in DMF wieder zum Teil löslich.

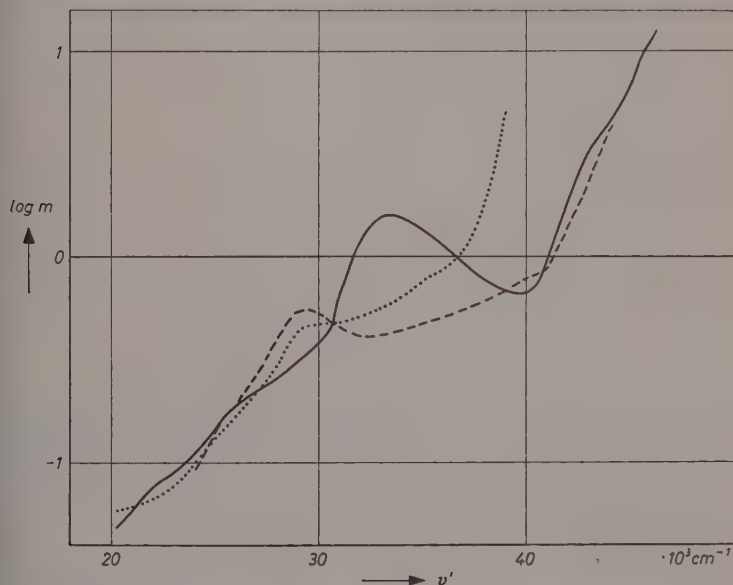


Abb. 6. UV-Spektren von Salzsäureauszügen aus verseiftem PAN

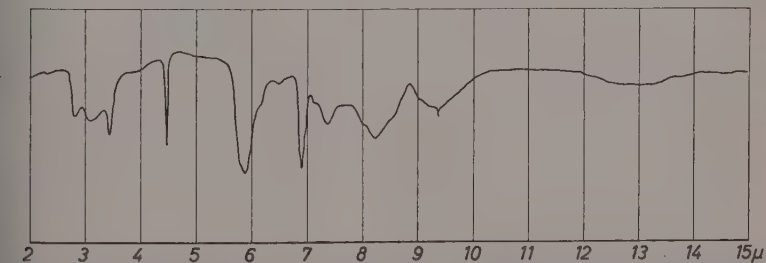


Abb. 7. UR-Spektrum von verseiftem PAN, welches mit konz. HCl behandelt und hierauf nochmals mit 8%iger $NaOH$ verseift worden war

In weiteren Versuchen wurde das PAN-Verseifungsprodukt einer längeren Salzsäurebehandlung unterworfen, da zu erwarten war, daß hierdurch die Zahl der Säureamidgruppen zurückgehen würde. Abb. 7 zeigt das UR-Spektrum von verseiftem PAN, welches anschließend eine Stunde lang mit konz. Salzsäure erhitzt worden war. Im Vergleich zu Abb. 5 ist hier die Bande bei $6,36 \mu$ (1572 cm^{-1}) praktisch völlig verschwunden. Die Bande, deren Schwergewicht in Abb. 5 bei $3,12 \mu$ (3205 cm^{-1}) lag, hat an Intensität weiter stark abgenommen und sich

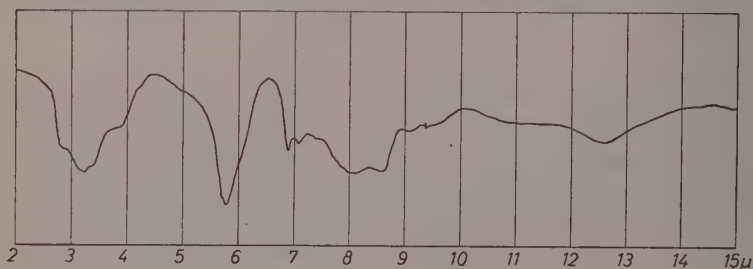


Abb. 8. UR-Spektrum von Polyacrylsäure

in zwei Banden aufgespalten. Die der $C=O$ -Valenzschwingung zugeordnete Bande bei $5,87 \mu$ (1703 cm^{-1}) blieb unverändert. Die noch vorhandene $C\equiv N$ -Valenzschwingung bei $4,46 \mu$ (2242 cm^{-1}) zeigt, daß ein Teil des PAN nicht verseift wurde.

Zu Vergleichszwecken wurde das UR-Spektrum der Polyacrylsäure (PAS) aufgenommen. Untersucht wurde in Pulverform vorliegende PAS der BASF-Ludwigshafen, deren Spektrum in Abb. 8 wiedergegeben ist. Die breite Bande im Gebiet von etwa $3,0 \mu$ ist wohl zum Großteil den Hydroxylgruppen der Carboxylgruppen zuzuschreiben. Die in diesem Gebiet ($3,42 \mu$ [2924 cm^{-1}]) zu erwartende Bande der CH -Valenzschwingung scheint damit verschmolzen zu sein. Bei $5,8 \mu$ (1724 cm^{-1}) liegt die $C=O$ -Valenzschwingung der Carboxylgruppe, bei $6,91 \mu$ (1447 cm^{-1}) die CH_2 -Deformationsschwingung. Vergleicht man die Spektren der Abb. 7 und Abb. 8, findet man eine bemerkenswerte Übereinstimmung in den wesentlichen Punkten. Es scheint also der durch die alkalische Verseifung betroffene Anteil des PAN durch energische Behandlung mit konz. Salzsäure in der Hitze über die Säureamidstufe hinaus in die Polyacrylsäure übergeführt zu werden.

Diskussion der Ergebnisse

Nach alledem, was wir wissen, passieren bei der Verseifung von PAN Reaktionen, die zunächst unter Ausbildung einer bemerkenswerten Quervernetzung zu sehr stark chromophoren Gruppen führen. Diese dürfte über Hauptvalenzen gehen, doch kann dies nicht mit Sicherheit entschieden werden. Immerhin sind die stark gefärbten Produkte in allen bekannten PAN-Lösungsmitteln unlöslich und nur die brutale Behandlung mit heißer Natronlauge oder heißer konzentrierter Salzsäure führt sie wieder in lösliche Produkte über, indem die Verseifung zu Ende geführt wird. Die erwähnten stark chromophoren Gruppen sind Vorstufen des Polyacrylamids, über ihre Natur bestehen derzeit nur Vermutungen. Sicher ist an ihrer Ausbildung das äußerst labile α -Wasserstoffatom des Polyacrylnitrils wesentlich beteiligt, welches ja auch für einige andere Besonderheiten des PAN verantwortlich ist. Die Salzsäurebehandlung der Verseifungsprodukte scheint die Verseifung unter Zerstörung der chromophoren Gruppen zu Ende zu führen, auf alle Fälle werden dabei die Quervernetzungen gelöst. Bei vorsichtiger Behandlung gelingt es offenbar, die Farbe durch eine Gleichgewichtsreaktion zu entfernen, indem den färbenden Gruppen z. B. durch eine Umlagerung ihre Chromophoreigenschaft genommen wird. Dabei wird aber die Löslichkeit ebenfalls wiederhergestellt.

Übrigens ist diese Natronlauge- und auch die Säurebehandlung schon technisch verwertet worden, wobei bemerkenswerterweise — und übrigens in völliger Übereinstimmung mit unserer Auffassung, daß die beginnende Verseifung zu alkalischen Gruppen führt (Amide usw.) — die Anfärbbarkeit des PAN durch Laugenbehandlung erhöht wird. Auch der Bleicheffekt von Säure wurde bereits ausgenützt; es bestehen über diesen Gegenstand sehr viele Patente, von denen wir hier nur einige Beispiele nennen wollen⁸.

Wir danken den European Research Associates, Brüssel, für die Verleihung eines Forschungsstipendiums, das die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte. Herrn Dir. Dr. R. H. GILLETTE, Brüssel, danken wir für manche Hilfe, unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. O. KRATKY für sein förderndes Interesse.

Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

⁸ BP 735 183 (American Cyanamide); FP 053 260 (Heberlein & Co.); Schw. P. 3000 886 (American Cyanamide); USP 2 720 440 (Du Pont);

Die Oxydation von feinverteilten Eisenpulvern bei 30° C unter besonderer Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche

Von

HELMUT HEPP

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. 6. 57)

Zusammenfassung

Es wurde ein gravimetrisches Verfahren entwickelt, das geeignet ist, den Ablauf von Chemisorptionsvorgängen bei Atmosphärendruck zu verfolgen. Während der Wägung verhinderte ein Schutzgasstrom das Hineindiffundieren von Fremdgasen in den Reaktionsraum.

Hiermit wurde die Gewichtszunahme feinverteilter Carbonyleisenpulver während der Oxydation bei 30° C in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Nach einer starken Gewichtszunahme innerhalb der ersten Minute folgte die Reaktion einem logarithmischen Zeitgesetz. Die anfangs aufgenommene Menge q_{to} war proportional zur zweiten bis dritten Potenz der spezifischen Oberfläche.

Die Diskussion der Versuchsergebnisse erfolgte unter Heranziehung der zur Zeit bestehenden Ansichten über die Chemisorption.

Die Technik bedient sich feinverteilter Metallpulver, indem diese vor allem als Katalysatoren verwendet werden. Ein neues Anwendungsgebiet für bestimmte Pulversorten (z. B. aus Nickel) mit mittleren Teilchendurchmessern von etwa 10^{-5} cm entstand durch die Anforderungen der Verfahren für die Isotopentrennung durch Gasdiffusion.

Die hierbei verwendeten Diaphragmen sind wie die Pulver, die zu ihrer Herstellung verwendet werden, oberflächenaktiv und müssen vor dem eigentlichen Trennprozeß passiviert werden.

Unter Passivierung hat man hier den gesamten Komplex der technischen und chemischen Vorbehandlung zu verstehen, der darauf abzielt, die Reaktionsfähigkeit der Diaphragmenoberfläche gegenüber dem Arbeitsgas (UF_6) so weit herabzusetzen, bis die Verluste (in mg UF_6 pro Fläche und Zeit) wirtschaftlich tragbar sind.

Für die Passivierung haben sich in der Praxis u. a. sowohl die Vorbehandlung mit F_2 als auch die Oxydation durch Sauerstoff bewährt.

Es war naheliegend, den Oxydationsvorgang eines oberflächenaktiven Metallpulvers in Anlehnung an die betrieblichen Erfordernisse zu studieren, insbesondere auch zur Erklärung der Pyrophorität, einer Eigenschaft frisch hergestellter Metallpulver mit Teilchengrößen unter 10^{-4} cm.

Die Fragestellung der vorliegenden Arbeit ergab sich im Zusammenhang mit Arbeiten über die Passivierung von Diaphragmen (in der UdSSR). Apparatur und Methodik hierfür wurden noch in der UdSSR entwickelt^{1, 2}. Die Untersuchungen wurden in Deutschland weitergeführt und sind der Inhalt der vorliegenden Arbeit. Als Modellsubstanz wurden feinverteilte Carboneisenpulver verwendet.

Das Studium des Oxydationsvorganges feiner Metallpulver stellt einen Sonderfall der Untersuchung von Chemisorptionsvorgängen dar und ist von allgemeinem Interesse.

In der Literatur sind im Laufe der Zeit zahlreiche Verfahren angegeben worden, die für die Lösung dieser Aufgabe herangezogen werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird ein gravimetrisches Verfahren beschrieben, das bei Atmosphärendruck arbeitete¹. Hierbei wurden Versuchsbedingungen eingehalten, die den Verhältnissen der Praxis angepaßt waren. Auf die Einhaltung einheitlicher Ausgangsbedingungen wurde streng geachtet.

Zu diesem Zweck wurden die Pulver vor jedem Versuch bei 250°C im Vakuum ausgeheizt und anschließend bei 250°C im Wasserstoffstrom reduziert. Zur Erzielung absolut reiner Oberflächen wären Ausheiztemperaturen erforderlich gewesen, die mit Rücksicht auf die betrieblichen Bedingungen nicht angewendet werden konnten.

Vor Beginn der Oxydation befand sich das Material in einer inerten Gasatmosphäre (N_2) bei Atmosphärendruck. Der Oxydationsvorgang begann damit, daß der Stickstoff innerhalb von zwei bis drei Minuten durch Luft verdrängt wurde.

Alle Versuche zeigten übereinstimmend den gleichen Reaktionstyp, der durch ein plötzliches starkes Ansteigen in der ersten Minute und einem weiteren langsamen Verlauf der Oxydation nach einem logarithmischen Zeitgesetz gekennzeichnet war.

¹ H. HEPP, J. physic. Chem. (URSS) (zur Veröffentlichung eingereicht).

² L. ZIEHL, H. HEPP und J. ASSATIANI, J. physic. Chem. (URSS) (zur Veröffentlichung eingereicht).

Die so erhaltenen Reaktionskurven und insbesondere der erste plötzliche Anstieg stellen ein Maß für die Aktivität der Pulver dar und können zur Charakterisierung des aktiven Zustandes dienen.

Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Verfahren ermöglicht die direkte Bestimmung des Reaktionsvermögens eines Metallpulvers und läßt sich auch auf andere Stoffe und Reaktionen übertragen, die bei Atmosphärendruck ablaufen.

Die Ergebnisse der Arbeit sind darüber hinaus auch in Hinblick auf eine Theorie der Chemisorptionsvorgänge von Interesse; insbesondere ergibt sich eine Sonderstellung der Metallpulver mit Teilchengrößen unter 10^{-4} cm.

I. Ausgangsmaterial

Die Versuche wurden mit Carbonyleisenpulvern verschiedener Teilchengröße durchgeführt (vgl. Tab. 1).

Die Pulver für die *Versuche 1 bis 3* waren nach einem Verfahren von L. ZIEHL, H. HEFF und J. ASSATIAN² ähnlich wie bei A. WINKEL und R. HAUL³ durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyldampf im Stickstoffstrom bei Temperaturen von 410° bzw. 340° bzw. 270° C hergestellt worden.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen unter Anwendung eines Abdruckverfahrens und anschließender Schrägbedampfung mit Pt bzw. Si zeigten Kugelform und große Gleichförmigkeit der Pulverteilchen⁴. Die chemische Analyse ergab eine große Reinheit des Materials (98 bis 99 % Fe).

Für die *Versuche 4 bis 8* wurden Eisenpentacarbonylpulver der Fa. BASF Sorte HFF und EN verwendet.

II. Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Pulver S_w erfolgte nach der BET-Methode durch Tieftemperatur-Adsorption von N_2 bei 90° K (St. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER^{5, 6}).

³ A. WINKEL und R. HAUL, Z. Elektrochem. **44** (1938) 611.

⁴ H. WADEWITZ (unveröffentlicht).

⁵ St. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 309; St. BRUNAUER, The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I, Physical Adsorption, Princetown (1945).

⁶ P. H. EMMETT, im Buch E. O. KRAEMER „Advances in Colloid Sciences“, Bd. I, S. 1—36 (1942).

Die Genauigkeit der BET-Methode wird sehr stark durch das Totvolumen beeinflusst. Es liegt dies daran, daß die Adsorptionsisotherme einen S-förmigen Verlauf aufweist.

Bei der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme werden mehrere (n) Teiladsorptionsvorgänge hintereinander durchgeführt. Die bei jedem einzelnen Adsorptionsvorgang bei den Drucken $p_1, p_2, p_3 \dots$ usw. ($p_1 < p_2 < p_3 < \dots$ usw.) adsorbierten Teilvolumina $v_1, v_2, v_3 \dots$ usw. berechnen sich aus der Differenz in der Stoffbilanz für das betreffende Gas (z. B. N_2). Hierbei sind die Gasreste aus den jeweils vorangegangenen Teiladsorptionsvorgängen zu berücksichtigen.

Diese Gasreste steigen direkt proportional mit dem Druck p_n an und sind proportional dem Totvolumen v_x , während die adsorbierten Teilmengen v_n infolge des S-förmigen Kurvenverlaufs der Adsorptionsisotherme mit steigendem Druck p_n immer kleiner werden. Bei höheren Gasdrucken und kleinen spezifischen Oberflächen können die im „toten“ Gasraum verbleibenden Reste aus den jeweils vorangegangenen Adsorptionsvorgängen schließlich größer werden als die adsorbierten Teilmengen.

Die adsorbierten Teilmengen sind proportional zur spezifischen Oberfläche. Bei Materialien mit einer sehr kleinen spezifischen Oberfläche ($S_w < 1 \text{ m}^2/\text{g}$) muß man in einem Bereich der Adsorptionsisotherme bleiben, in dem die adsorbierten Gasmengen einen größeren Bruchteil des gemessenen Drucks ausmachen.

Das ist bei kleinen relativen Drucken $p/p_0 < 0,05$ der Fall (p_0 ist der Sättigungsdruck). dv/dp ist hier verhältnismäßig groß, die Drucke p_n sind verhältnismäßig klein, und der Einfluß des Totvolumens ist noch unerheblich. Wegen des Ablesefehlers an einem einfachen Manometer (etwa $\pm 0,5 \text{ mm}$) empfiehlt es sich nicht, mit Drucken unter 10 Torr zu arbeiten.

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, entweder solche Adsorptive auszuwählen, deren Sättigungsdruck p_0 bei der Meßtemperatur hinreichend klein ist oder aber das Totvolumen v_x auf ein Minimum herabzusetzen.

Den zuerst genannten Weg haben in letzter Zeit verschiedene Autoren gewählt (z. B. R. A. HAUL⁷, dort auch weitere Literaturhinweise).

In der vorliegenden Arbeit wird der zweite Weg beschritten. In Anlehnung an S. J. GREGG⁸ wurde eine Apparatur entwickelt, die da-

⁷ R. A. HAUL, Angew. Chem. 68 (1956) 238.

⁸ S. J. GREGG und K. S. W. SING, J. phys. Colloid Chem. 55 (1951) 592.

durch gekennzeichnet ist, daß bei ihr Gasbürette und Manometer vereinigt worden sind. Mit dieser Anordnung gelingt die Bestimmung auch kleiner spezifischer Oberflächen mit $S_w < 1 \text{ m}^2/\text{g}$ unter Anwendung der Stickstoff-Adsorptionsmethode, obwohl der Sättigungsdruck des Stickstoffs bei 90° K mit $p_0 = 2680 \text{ Torr}$ sehr hoch liegt.

Durch die Herabsetzung des Totvolumens auf etwa 3 cm^3 , eine strenge rechnerische Erfassung der verschiedenen Einflüsse, insbesondere eine Unterteilung des Totvolumens bei der Berechnung in einen kalten und einen auf Raumtemperatur befindlichen Abschnitt, Verwendung von Helium zur Bestimmung des Totvolumens und ein Arbeiten bei Drucken zwischen 10 und 130 Torr, also noch im Bereich des verhältnismäßig steilen Anstieges der Adsorptionsisotherme, ließen sich gute Ergebnisse erzielen.

III. Die Oxydation der Eisenpulver bei 30° C

a) Apparatur

Die für die Durchführung der Versuche erforderlichen reinen Gase (Stickstoff, Wasserstoff und Luft) wurden aus Stahlflaschen entnommen. Nach Trocknung, Einregulierung und Messung der Strömungsgeschwindigkeiten wurden die Gase zum Ausfrieren von letzten Resten Feuchtigkeit und eventueller flüchtiger Dämpfe durch eine lange Kupferrohrspirale geleitet, die sich in flüssiger Luft befand.

Über einen Wärmeaustauscher gelangten die Gase in die Reaktionskammer, die von einem Wärmebad umgeben war. Als solches wurde für höhere Temperaturen ein Metallbad mit Woodscher Legierung verwendet. Zur Aufrechterhaltung niedriger Temperaturen (z. B. 30° C) wurde Wasser aus einem Thermostaten durch eine Kupferrohrspirale geleitet, die um das Reaktionsgefäß herum angeordnet war.

Das Versuchsmaterial befand sich in einer Aluminiumschale im Innern der Reaktionskammer. Diese besaß außer den Stützen für die Gaszufuhr und -ableitung noch einen dritten Rohrstützen, der im Deckel vertikal und zentrisch angeordnet war. Während des Ablaufs der Reaktion blieb dieser Stützen verschlossen.

In bestimmten Zeitabständen wurde dieser Verschluß geöffnet und die Aluminiumschale mit dem Versuchsmaterial mit einem langen Draht, der durch den Rohrstützen hindurchführte, an eine über der Reaktionskammer angeordnete Analysenwaage angehängt.

Vor Beginn der Oxydation wurde die Apparatur mit einem inerten Gas (N_2) gefüllt und das Material in dieser Atmosphäre gewogen. Um

dabei ein Eindringen von Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Luft in die Apparatur zu verhindern, wurde ein vorher eingeregelter Stickstoffstrom von innen nach außen durch den Rohrstutzen geleitet, der so berechnet war, daß die trotz des Gegenstromes eindringenden Fremdgasmengen verschwindend klein blieben.

b) Berechnung des Diffusionsgegenstromes^{9,10}

Der Gesamtstofftransport an Fremdgas (z. B. Sauerstoff aus der Luft) setzt sich aus einem Diffusions- und einem Konvektionsanteil zusammen. Für die eindringende Fremdgasmenge Q (in cm^3/sec) ergibt sich bei einem Gegenstrom A des Schutzgases (in cm^3/sec)

$$Q = -D \cdot F \cdot \text{grad } c - c \cdot A, \quad (1)$$

wobei c die Fremdgaskonzentration (in mol-%), D der Diffusionskoeffizient Fremdgas-Schutzgas (in cm^2/sec) und F der Querschnitt des Rohres (in cm^2) sind. Nach Integration kommen wir zu

$$\frac{Q + A \cdot c_0}{Q + A \cdot c_i} = \exp \frac{A \cdot L}{F \cdot D} = m, \quad (2)$$

wobei c_0 die Fremdgaskonzentration außerhalb und c_i die Fremdgaskonzentration im Innern der Apparatur (in mol-%) und L die Länge des Rohrstutzens (in cm) sind.

Für die Bedingung, daß die Fremdgaskonzentration im Innern verschwindend klein sein soll, d. h. $c_i \ll c_0$, wird $Q = Q_0$

$$Q_0 = \frac{A \cdot c_0}{m - 1}. \quad (3)$$

Die Konzentration an Fremdgas im Innern wird damit für $c_i \ll c_0$

$$c_i = \frac{Q_0 \cdot t}{v_R}, \quad (4)$$

wenn t die Wägezeit (etwa 16 Minuten = 1000 sec) und v_R das Volumen der Reaktionskammer (etwa 1000 cm^3) ist. Damit ist im vorliegenden Falle c_i zahlenmäßig = Q_0 . Für den Fall des Sauerstoffs aus der Luft als Fremdgas ($c_0 = 0,2$; $D = 0,2 \text{ cm}^2/\text{sec}$; $L = 20 \text{ cm}$; $F = 1,54 \text{ cm}^2$) berechnet sich der erforderliche Gegenstrom zu $A = 0,22 \text{ cm}^3/\text{sec}$ für den Fall, daß die Fremdgaskonzentration im Innern c_i nicht über 10^{-4} anwachsen soll. Für $c_i < 10^{-5}$ wird $A = 0,32 \text{ cm}^3/\text{sec}$. Diese Strömungen sind so gering, daß sie die Wägungen nicht beeinflussen.

c) Durchführung der Versuche

Die Pulver wiesen nach der Herstellung und Lagerung eine unterschiedliche Wasser- und Oxydschichtbedeckung auf. Um nun für die

⁹ H. BARWICH (private Mitteilung).

¹⁰ W. G. LEWITSCH, Physiko-chemische Hydrodynamik. Verlag Akad. Wiss. Moskau, § 8, S. 39ff. (1952).

verschiedenen Pulversorten zu vergleichbaren Ausgangsbedingungen zu kommen, wurden alle Pulver einer gleichen Vorbehandlung bei 250°C unterworfen. Diese bestand in einer Trocknung im Vakuum und einer Reduktion im Wasserstoffstrom.

In parallelen Versuchen war sichergestellt worden, daß sich die nach BET gemessene spezifische Oberfläche bei Temperaturen bis zu 250°C nicht veränderte. Dies erschien erforderlich, da es Hinweise in der Literatur gibt, wonach sich die spezifische Oberfläche feinverteilter Metallpulver auch schon bei Temperaturen weit unterhalb der Rekristallisationstemperatur verändern kann¹¹.

Vor Beginn der Oxydation erfolgte in allen Fällen eine Wägung in reiner Stickstoffatmosphäre bei 30°C. Danach wurde der in der Apparatur befindliche Stickstoff durch Luft verdrängt und nach 10 Minuten die erste Wägung in der Luftatmosphäre durchgeführt. Auch hierbei wurde ein Schutzgasstrom (trockene Luft) durch das Diffusionsrohr geleitet, um ein Eindringen von Feuchtigkeit in die Apparatur zu verhindern. Die weiteren Wägungen erfolgten in immer größer werdenden Zeitabständen. Die Versuche wurden über mehrere Tage fortgesetzt.

d) Versuchsergebnisse

In Tab. 1 wurden die Angaben über die Pulversorten, die Einwaagen und die Gewichtsabnahme bei der Vorbehandlung zusammengestellt und in Tab. 2 und in den Abb. 1 und 2 die Ergebnisse der einzelnen Versuche.

Tabelle 1. *Die Versuchsproben*

Versuch-Nr.	Pulversorte	Spezifische Oberfläche S_w (m ² /g)	Einwaage (g)	Gewichtsab- nahme bei Trocknung und Reduktion (mg/g)
1	S-1	19,6	2	
2	S-2	13,4	2	
3	S-3	9,7	2	
4	HFF	0,6	2,01	9,5
5	HFF	0,6	15,65	7,32
6	HFF	0,6	15,96	9,22
7	EN	0,3	15,17	1,64
8	EN	0,3	11,34	0,32

¹¹ A. L. McCLELLAN und N. HACKERMANN, J. phys. chem. 55 (1951) 374.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte einmal nach dem von H. A. TAYLOR und N. THON¹² angegebenen Verfahren und zum anderen nach einer Beziehung von D. H. BANGHAM und F. F. BURT³.

Nach H. A. TAYLOR und N. THON geht der langsamen Adsorption nach der ELOWITSCH-Gleichung^{14, 15, 16}

$$\frac{dq}{dt} = a \cdot \exp. (-\alpha \cdot q) \quad (5)$$

bzw. in integrierter Form

$$q = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \left(1 + \frac{t}{\alpha \cdot a} \right) \quad (6)$$

oder auch

$$q = 2,3/\alpha \cdot \log(t + t_0) - 2,3/\alpha \cdot \log t_0 \quad (7)$$

mit

$$t_0 = \alpha \cdot a$$

eine sehr schnelle und massive Anfangsadsorption voraus, in der eine Menge q_0 adsorbiert wird. Die Bestimmung dieser Menge erfolgt durch Extrapolation auf $t = 0$ in der Darstellung

$$g = f[\log(t + t_0)].$$

Es ist dann die jeweils gesamt aufgenommene Menge g

$$g = q_0 + q. \quad (8)$$

BANGHAM und BURT stellten die Beziehung

$$g = A \cdot t^{1/n} \quad (9)$$

¹² H. A. TAYLOR und N. THON, J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952) 4169.

¹³ D. H. BANGHAM und F. F. BURT, Proc. Roy. Soc. [London] **105** (1924) 481; J. phys. chem. **29** (1925) 540.

¹⁴ S. Y. ELOWITSCH und G. M. SHABROWA, J. phys. Chem. (URSS) **13** (1939) 1761; S. Y. ELOWITSCH, ibid. **13** (1939) 1775.

¹⁵ S. S. ROGINSKII und J. ZELDOVICH, Acta physicochim. URSS **1** (1934) 554, 595.

¹⁶ J. ZELDOVICH, Acta physicochim. URSS **1** (1934) 449.

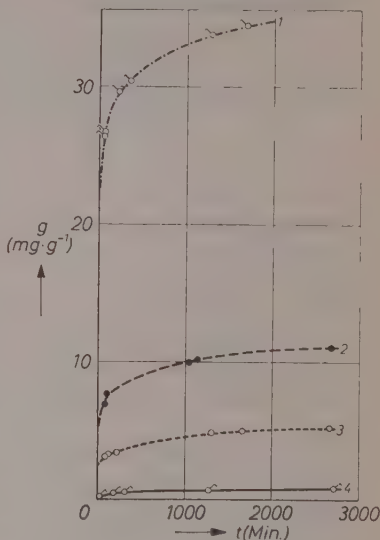


Abb. 1. Zeitverlauf der Sauerstoff-Aufnahme

auf. In logarithmierter Form lautet sie

$$\log g = \log A + 1/n \cdot \log t. \quad (10)$$

In diesen Beziehungen bedeuten:

g, g, g_t Gewichtszunahme in mg, bezogen auf 1 g reines Eisen,

t Zeit (in Min.),

α, a, A, n Konstante.

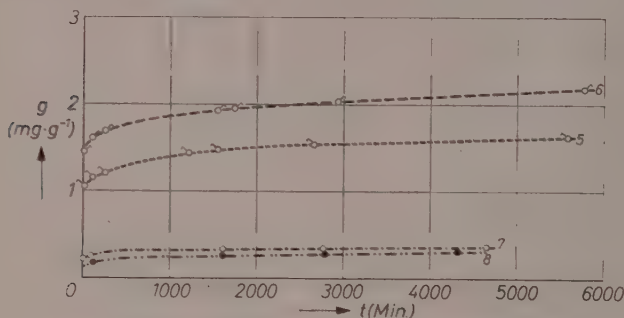


Abb. 2. Zeitverlauf der Sauerstoff-Aufnahme

Tabelle 2. Versuchsergebnisse

Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3		Versuch 4	
t	g	t	g	t	g	t	g
65	26,3	90	6,8	90	3,0	35	0,18
77	26,7	130	7,6	130	3,2	190	0,35
230	29,6	1040	9,9	230	3,4	325	0,43
360	30,4	1160	10,1	1320	4,7	1290	0,60
1300	33,8	2705	11,0	1680	4,9	2750	0,75
1700	34,4			2700	5,2		

Versuch 5		Versuch 6		Versuch 7		Versuch 8	
t	g	t	g	t	g	t	g
20	1,03	17	1,44	15	0,19	5	0,10
110	1,15	108	1,60	100	0,23	18	0,11
260	1,19	260	1,69	1630	0,31	130	0,15
1220	1,42	1550	1,92	2780	0,33	1620	0,24
1560	1,47	1750	1,94	4660	0,35	2800	0,27
2655	1,53	2945	2,03			4340	0,29
5640	1,63	5770	2,18			7120	0,31

(Zeit t in Min.; Gewichtszunahme g in mg/g)

In Tab. 3 wurden die Parameter der Gl. (5) bis (10) zusammengestellt, wie sie sich auf Grund der Auswertung der graphischen Darstellungen der Versuchsergebnisse nach dem Verfahren von TAYLOR-THON einerseits ($g = f[\log(t + t_0)]$) und nach BANGHAM-BURT [$\log g = f(\log t)$] andererseits ergeben.

Tabelle 3. Konstanten aus Meßdaten

Versuch Nr.	S_w (m ² /g)	q_{t_0} (mg/g)	a (mg/g. Min.)	α	A	n
1	19,6	15,8	2,5	0,4	18,3	11,7
2	13,4	4,4	0,12	0,87	3,86	7,4
3	9,7	2,15	0,015	1,31	1,4	6
4	0,6	0,05	0,0051	6,58	0,06	3,05
5	0,6	1,0	0,0019	6,67	0,76	11,2
6	0,6	1,42	0,0024	5,9	1,2	15,8
7	0,3	0,18	0,0009	27,7	0,14	9,3
8	0,3	0,10	0,0006	21,9	0,07	5,7

Die Übereinstimmung zwischen den auf Grund der Gl. (5) bis (8) bzw. (9) und (10) berechneten Gewichtszunahmen und den experimentell bestimmten war sehr gut. Die größten Abweichungen ergaben sich bei Versuch 2, wo einer der berechneten Werte um 6 % von dem experimentell gefundenen abwich, während die größten Abweichungen bei den anderen Versuchen zwischen 1 % und 4 % lagen.

e) Einbeziehung der Meßergebnisse von WINKEL—HAUL und BURSTEIN

Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß bereits in zwei Fällen Untersuchungen über die Chemisorption von Sauerstoff an Eisenpulvern mit bekannter spezifischer Oberfläche bei Raumtemperatur durchgeführt worden sind. Hierbei wurde wie in der vorliegenden Arbeit eine anfängliche plötzliche Sauerstoffaufnahme beobachtet.

Die mit den Arbeiten von A. WINKEL und R. HAUL³ und R. BURSTEIN¹⁷ gegebenen Meßwerte werden in der vorliegenden Arbeit mit einbezogen. Damit ist der Vorteil einer Erweiterung gegeben, der zugleich einen Schluß auf die Allgemeingültigkeit der gemachten Beobachtungen zuläßt.

¹⁷ R. BURSTEIN, N. SCHUMILOVA und K. GOLBERT, J. physic. Chem. (URSS) 20 (1946) 789.

In den Abb. 3 und 4 wurden die Ergebnisse aus Tab. 3 unter Einbeziehung der Ergebnisse von WINKEL—HAUL und BURSTEIN als Funktion von q_{t_0} doppelt logarithmisch dargestellt, und zwar in

Kurve I $\log S_w = f(\log q_{t_0})$ für die Versuchsserie I
(Versuche 1—4 und Werte nach WINKEL—HAUL),

Kurve II $\log S_w = f(\log q_{t_0})$ für die Versuchsserie II
(Versuche 5—8 und Werte nach BURSTEIN),

Kurve III $\log \alpha = f(\log q_{t_0})$ für alle Versuche.

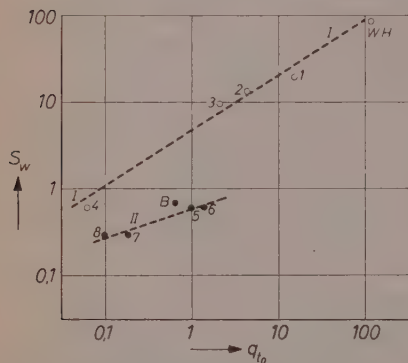


Abb. 3. Abhängigkeit der Anfangs-Oxydation von der Oberfläche

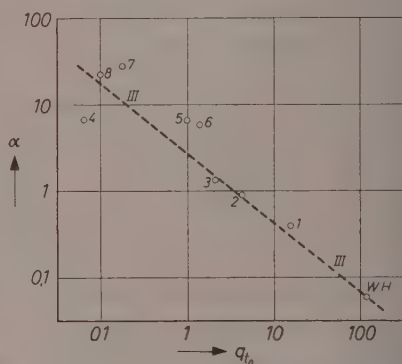


Abb. 4. Zusammenhang zwischen ELOWITSCH-Konstante und Anfangs-Oxydation

Die Versuchsserien I und II unterscheiden sich in der Vorbehandlung. Bei der Versuchsserie II wurde das Material nach der Reduktion im H_2 -Strom nochmals im Vakuum ausgeheizt.

Aus den Kurven folgt, daß q_{t_0} , also die anfänglich plötzlich aufgenommene Menge, nicht proportional zur spezifischen Oberfläche ist, sondern proportional zu ihrer zweiten oder dritten Potenz. α ist etwa umgekehrt proportional zu q_{t_0} .

f) Die Dicke der Oberflächenoxydschicht

Nach einem bei A. WINKEL und R. HAUL³ angegebenen Verfahren läßt sich aus der Gewichtszunahme die Dicke x der Oberflächenoxydschicht abschätzen, wenn der mittlere Teilchendurchmesser bekannt ist und wenn man Gleichförmigkeit aller Teilchen annimmt. Hiermit

errechnen sich Oxydschichtdicken von 2 bis 17 ÅE. In den meisten Fällen ist die Oberflächenoxydschicht kleiner als die Dicke einer Elementarzelle Fe_3O_4 ($a_w = 8,41$ ÅE).

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Alle Versuche zeigten während der Oxydation bei 30°C übereinstimmend den gleichen Reaktionstyp, der
 - a) durch eine plötzliche, starke Gewichtszunahme in der ersten Minute (q_{t_0}) und
 - b) durch einen langsamen weiteren Ablauf der Oxydation nach einem logarithmischen Zeitgesetz gekennzeichnet ist.
2. Die anfänglich plötzlich aufgenommene Sauerstoffmenge q_{t_0} ist proportional zur zweiten bis dritten Potenz der spezifischen Oberfläche S_w , z. B. für die Versuche 1—3 gemäß

$$q_{t_0} = 0,003 S_w^{2,8}. \quad (11)$$

3. Die Dicke der Oberflächenoxydschichten ist bei den meisten Versuchen rechnungsmäßig kleiner als die Dicke einer Elementarzelle Fe_3O_4 .

a) Allgemeine Betrachtungen

Der Versuch, die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit theoretisch zu deuten, wird dadurch erschwert, daß hier keine absolut reinen Stoffe vorliegen und die physikalischen und chemischen Bedingungen an den Oberflächen nicht eindeutig sind.

Der angeführte Reaktionstyp ist aber bei der Untersuchung verschiedener Chemisorptionsvorgänge bei mittleren Temperaturen sowohl unter mehr technischen¹² wie auch unter einwandfreien physikalischen und chemischen Bedingungen beobachtet worden, so von W. SCHEUBLE¹⁸, der die Einwirkung von Sauerstoff auf im Vakuum aufgedampfte Nickelfilme untersuchte.

Man ist also von verschiedenen Richtungen her auf das gleiche Problem gestoßen, und es wurde in unterschiedlicher Weise versucht, die beobachteten Phänomene zu erklären.

¹⁸ W. SCHEUBLE, Z. Physik **135** (1953) 125.

Nach einem Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse kam H. NOLLER in einer neueren Arbeit¹⁹ zu der Schlußfolgerung, daß sich z. B. in der Frage nach der Gültigkeit der Theorie der aktiven Zentren im allgemeinen niemand auf den einen oder anderen Standpunkt versteifen wird.

Dies gilt auch für die Diskussion der Versuchsergebnisse der vorliegenden Arbeit; denn es ist noch nicht gelungen, eine allgemein gültige Theorie für die Chemisorptionsvorgänge aufzustellen. Insbesondere wurde das Auftreten einer plötzlichen starken Chemisorption im ersten Augenblick einer Reaktion bei mittleren Temperaturen wenig beachtet.

S. S. ROGINSKII diskutierte in seinem Buch²⁰ diesen Effekt, der von R. BURSTEIN¹⁷ bei der Chemisorption von Sauerstoff an Eisenpulvern beobachtet worden war, ohne zu einer endgültigen Deutung zu kommen.

H. A. TAYLOR und N. THON¹² haben zur Erklärung dieser Erscheinung auf die homogene Fehlordnungstheorie von F. F. WOLKENSTEIN²¹ zurückgegriffen.

Die von H. A. TAYLOR und N. THON aufgestellte Theorie ist als ausgesprochen spekulativ zu bezeichnen, formal jedoch durchaus geeignet, den in der vorliegenden Arbeit festgestellten Oxydationsvorgang zu beschreiben. Allerdings lassen die Untersuchungen dieser Arbeit keine bestimmte Aussage über die Erzeugung von aktiven Zentren auf der Oberfläche durch die Einwirkung des Sauerstoffs und über die Zentren-Zentren-Wechselwirkung zu. Das logarithmische Zeitgesetz und die Feststellung einer anfänglich aufgenommenen Sauerstoffmenge allein sind nicht ausreichend, um als Stütze für diese Anschauung zu dienen. Dieser Reaktionstyp läßt sich auch in anderer Weise erklären.

So nehmen K. HAUFFE und B. ILSCHNER²² bei der Diskussion der Ergebnisse von W. SCHEUBLE¹⁸ zur Deutung des logarithmischen Zeitgesetzes an, daß bei besonders geringen Schichtdicken der Elektronentransport aus dem Leitfähigkeitsband des Metalls zum chemisorbierten Sauerstoff geschwindigkeitsbestimmend wird.

¹⁹ H. NOLLER, *Angew. Chem.* **68** (1956) 761.

²⁰ S. S. ROGINSKII, *Adsorption und Katalyse an uneinheitlichen Oberflächen*. Verlag der Akad. Wissensch. Moskau (1948).

²¹ F. F. WOLKENSTEIN, *J. physic. Chem. (URSS)* **23** (1949) 917.

²² K. HAUFFE und B. ILSCHNER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **58** (1954) 382.

Die anfängliche plötzliche Sauerstoffaufnahme (q_{t_0}) ist von HAUFFE und Mitarbeitern unbeachtet geblieben^{23, 24, 25}. Mit der Randschichttheorie ist ein solcher Effekt wahrscheinlich auch nicht zu erfassen, ebenso wenig der Zusammenhang zwischen q_{t_0} und der spezifischen Oberfläche S_w .

Die in der vorliegenden Arbeit festgestellte und nach einem logarithmischen Zeitgesetz verlaufende Chemisorption des Sauerstoffs kann auch durch einen von U. R. EVANS²⁶ angegebenen Mechanismus beschrieben werden, wenn man die von ihm gemachte Voraussetzung einer Vielzahl feiner Kanäle als Verbindungsweg zwischen Gasphase und Reaktionsort auf den vorliegenden Fall überträgt.

Während aber EVANS annimmt, daß alle Teilchen sich in gleicher Weise mit Oxydschichten bedecken, die ihrerseits Risse und Spalten aufweisen, wobei die Oxydationsgeschwindigkeit in jedem Augenblick durch die Zahl der noch freien Kanäle durch die Oxydschicht hindurch bestimmt wird, liegen die Verhältnisse im vorliegenden Fall etwas anders. Bei sehr fein verteilten Eisenpulvern sind die Abstände zwischen den Teilchen sehr klein, und ein Haufwerk solcher feiner Teilchen weist, wenn es gepreßt wurde, viele feine Kanäle mit Durchmessern von 10^{-4} cm bei einer Länge von 1—2 cm auf. Unter der Voraussetzung, daß das Material nicht ganz gleichmäßig durchreagiert, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein gegebener Kanal noch frei bis an einen Reaktionsort im Innern der Pulvermenge heranführt, durch ein $\exp(-\alpha \cdot q)$ -Gesetz gegeben. Damit kommt man ebenfalls zur ELOWITSCH-Gleichung (4).

Die Theorien der Chemisorptionsvorgänge unter der Annahme von kovalenten Bindungen (G. M. SCHWAB^{27, 28, 29}, F. F. WOLKENSTEIN³⁰⁻³³)

²³ K. HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer-Verlag (1955).

²⁴ K. HAUFFE, Korrosion und Metallschutz (Sonderheft) VIII, (1955) 81.

²⁵ K. HAUFFE, Angew. Chem. **67** (1955) 189.

²⁶ U. R. EVANS, Trans. Electrochem. Soc. **83** (1943) 335.

²⁷ G. M. SCHWAB, Discuss. Faraday Soc. **8** (1950) 166.

²⁸ G. M. SCHWAB und J. BLOCK, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 42.

²⁹ G. M. SCHWAB, Angew. Chem. **67** (1955) 433.

³⁰ F. F. WOLKENSTEIN, J. physic. Chem. (URSS) **24** (1950) 1068; **26** (1952) 1462; **27** (1953) 158, 167; Uspechi fis. nauki **50** (1933) 253; Iswestija akad. nauk URSS **1953**, 788, 972.

³¹ F. F. WOLKENSTEIN, J. physic. Chem. (URSS) **28** (1954) 422.

³² F. F. WOLKENSTEIN und S. S. ROGINSKII, ibid. **29** (1955) 485.

³³ W. L. BONTSCH-BRUJEWITSCH und F. F. WOLKENSTEIN, J. physic. Chem. (URSS) **28** (1954) 1219.

wurden bisher noch nicht auf solche kinetischen Untersuchungen ausgedehnt, bei denen ein logarithmisches Zeitgesetz beobachtet wurde.

Die WOLKENSTEINschen Überlegungen beziehen sich bisher auch nur auf ein einfaches Modell und lassen sich daher nicht auf den in dieser Arbeit untersuchten Vorgang direkt übertragen. Eine Anwendung seiner Überlegungen auf die vorliegende Arbeit würde ergeben, daß mit fortschreitender Reaktion die Defektelektronenkonzentration auf der Oberfläche ansteigen und der Anteil der Ionenbindung zugunsten der weniger aktiven kovalenten zweidefektelektronigen zurückgehen müßte.

Es ist interessant festzustellen, daß auch F. F. WOLKENSTEIN in einer neueren Arbeit³² einen Störstellenmechanismus akzeptiert hat, in dem Sinne, daß sich die freien Elektronen bzw. Defektelektronen an Störstellen in der Oberfläche lokalisieren. Damit führen diese Überlegungen schließlich doch wieder auf die Betrachtung von Oberflächenzuständen zurück.

Die Theorie des Kristallwachstums arbeitet mit Oberflächenphänomenen, und somit erscheint es naheliegend, für die vorliegende Arbeit die Theorie des Kristallwachstums unter Berücksichtigung der Adsorption heranzuziehen.

Hiermit gelingt es, den Zusammenhang zwischen q_t und S_w zu erklären, denn der mittlere Abstand von Fehlstellen auf einem Realkristall beträgt 10^{-4} cm³⁴ bzw. 10^{-5} cm³⁵. Daraus ergibt sich eine Sonderstellung für Teilchen mit mittleren Teilchendurchmessern von weniger als 10^{-4} bzw. 10^{-5} cm, da bei Unterschreiten dieser Dimension die Zahl der Fehlstellen pro Teilchen konstant wird und infolgedessen mit zunehmender spezifischer Oberfläche für derartige Teilchen ein potentiellies Anwachsen der Reaktionsfähigkeit zu erwarten ist.

b) Oxydationsgeschwindigkeit und Kristallwachstum

In einer neueren Arbeit haben O. KNACKE und I. N. STRANSKI³⁶ die Gleichgewichtsform von Kristallen unter Berücksichtigung der Adsorptionsschichten von Fremdmolekeln untersucht und klar gemacht, daß die Adsorption meistens bevorzugt an Nichtgleichgewichtsform-

³⁴ O. KNACKE und I. N. STRANSKI, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **26** (1952) 383.

³⁵ M. DRECHSLER und T. WOLF (private Mitteilung).

³⁶ O. KNACKE und I. N. STRANSKI, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60** (1956) 816.

flächen erfolgt, d. h. solchen, die normalerweise am Kristall fehlen oder nur in geringem Maße vertreten sind.

Diese Vorstellungen lassen sich auf die vorliegende Arbeit übertragen, wenn man annimmt, daß auch jeder Chemisorptionsvorgang bevorzugt an Nichtgleichgewichtsformflächen erfolgt. Durch die Herstellungsverfahren bedingt, wird die Zahl der Nichtgleichgewichtsformflächen von Carbonyleisenpulvern sehr groß sein, da es sich hier um eine Kurzzeitreaktion handelt.

Die frisch hergestellten Pulver sind besonders pyrophor. Im Laufe der Zeit altern die Pulver und verlieren dabei einen Teil ihrer Aktivität. Dies geht u. a. darauf zurück, daß sich die Pulver bereits bei Raumtemperatur mit einer Oxydschicht bedecken.

Durch die Vorbehandlung (Ausheizen im Vakuum und Reduktion im H_2 -Strom) werden die Pulver wieder aktiviert. Da die Temperatur nicht sehr hoch liegt, ist nicht damit zu rechnen, daß sich Nichtgleichgewichtsformflächen in Gleichgewichtsformflächen umlagern.

Von den Autoren³⁶ wurden einige vereinfachende Voraussetzungen gemacht. Obwohl man diese nicht direkt auf die vorliegende Arbeit übertragen kann, zumal es sich hier um die Untersuchung eines technischen Vorganges handelt, ergeben sich doch einige wesentliche Gesichtspunkte für die Diskussion.

Für den Fall der vorliegenden Arbeit wäre das kubisch raumzentrierte Gitter des α -Eisens zu betrachten. Als Gleichgewichtsformfläche tritt dann die Fläche (011) auf, während die Flächen (001) und (111) zu den Nichtgleichgewichtsformflächen gehören.

An solchen Nichtgleichgewichtsformflächen erfolgt die Adsorption besonders leicht. Damit läßt sich die plötzliche massive Chemisorption q_{t_0} des Sauerstoffs im Primärstadium erklären.

Die Zahl der Nichtgleichgewichtsformflächen P_t pro Teilchen sollte proportional zur Oberfläche und damit proportional zum Quadrat des Radius r sei, also

$$P_t \sim r^2. \quad (12)$$

Die Zahl der Teilchen pro Gramm T_g ist für Eisen und für r in cm

$$T_g \sim 0,03 \cdot r^{-3}. \quad (13)$$

Die Zahl der Plätze mit bevorzugter Adsorption pro Gramm P_g ist ganz allgemein

$$P_g = P_t \cdot T_g. \quad (14)$$

Mit (12) und (13) folgt, daß

$$P_g \sim r^{-1}. \quad (15)$$

Nun ist aber die spezifische Oberfläche S_w umgekehrt proportional zum Teilchendurchmesser und damit

$$S_w \sim r^{-1} \sim P_g. \quad (16)$$

P_g , die Zahl der Nichtgleichgewichtsformflächen pro Gramm, sollte proportional zu q_{t_0} , der anfänglich plötzlich chemisorbierten Sauerstoffmenge sein, und damit sollte zwischen q_{t_0} und S_w Proportionalität bestehen. Tatsächlich wurde aber festgestellt, daß q_{t_0} proportional zur zweiten bis dritten Potenz von S_w ist.

Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten, um diesen Befund zu erklären:

1. das Material reagiert nicht gleichmäßig durch;
2. die Zahl der Nichtgleichgewichtsformflächen pro Teilchen ist nicht proportional zur Teilchenoberfläche.

Aus Versuchen von CHR. GERTHSEN³⁷, der oszillographisch die Änderung der Leitfähigkeit von aufgedampften Nickelfilmen bei der Chemisorption von Sauerstoff untersuchte, geht hervor, daß die erste massive Sauerstoffaufnahme in Bruchteilen von Sekunden erfolgt.

Wahrscheinlich kann die hierbei freiwerdende Reaktionswärme nicht schnell genug an die Umgebung abgeführt werden, so daß man annehmen darf, daß es während des sehr kurzzeitigen Primärstadiums der Reaktion innerhalb des Pulvermaterials vorübergehend zur Ausbildung eines Temperaturgradienten kommt, derart, daß die Stirnfläche der Pulvermenge, also die oberste Schicht, etwas heftiger reagiert als das Innere.

Es gibt einen Anhaltspunkt für diese Annahme, denn nach der Reaktion weist die oberste Schicht der Pulvermenge eine etwas andere Färbung auf als das darunter liegende Material.

Man könnte nun vermuten, daß nur die Stirnfläche reagiert hätte, die darunter liegenden Schichten dagegen nicht, sei es nun infolge einer „Porenverarmung“¹⁹ in den nach innen führenden Kanälen oder auch durch den Verschluß dieser Kanäle durch eine dichte Schutzschicht an ihrem oberen Rand.

³⁷ CH. GERTHSEN und W. V. THIEL, Angew. Chem. (Koll.-Mitt.) 65 (1953) 349.

Nach Entfernung der obersten Schicht müßte dann das darunter liegende Material bei einer Berührung mit Luft sofort reagieren. Dies ist aber nicht der Fall, wie sich bei allen Versuchen zeigte.

Das bedeutet, daß das ganze Material reagiert, aber in den verschiedenen Schichten etwas unterschiedlich. Infolgedessen hängt die chemisorbierte Anfangsmenge zweimal von der spezifischen Oberfläche S_w ab: Zunächst einmal ist q_{t_0} proportional zu S_w . Nun wurden bei den verschiedenen Versuchen Pulver mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche auf etwa den gleichen Raum gebracht. Nach außen hin, d. h. mit der Gasphase, standen sie bei allen Versuchen über die gleiche Stirnfläche (etwa 20 cm²) in Verbindung. Die im ersten Augenblick entwickelte Reaktionswärme ist proportional zu q_{t_0} und damit zu S_w .

Die adiabatische Temperatursteigerung im ersten Augenblick der Reaktion und die damit verbundene Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist ihrerseits auch wieder eine Funktion von q_{t_0} und damit von S_w . Dadurch kann man durchaus zu Abhängigkeiten der Art

$$q_{t_0} \sim S_w^2 \text{ bzw. } q_{t_0} \sim S_w^3$$

kommen.

Die adiabatische Temperatursteigerung im ersten Augenblick der Reaktion läßt sich aber weder experimentell feststellen noch berechnen.

Will man nun wegen dieser Unsicherheit einen derartigen Reaktionsmechanismus nicht akzeptieren, dann ist man zu der Annahme gezwungen, daß die *Zahl der aktiven Plätze pro Teilchen* nicht proportional zu r^2 ist, sondern *proportional zu r oder aber eine Konstante* sein muß³⁸. Denn aus der experimentell gefundenen Abhängigkeit

$$q_{t_0} \sim S_w^2 \text{ bzw. } q_{t_0} \sim S_w^3$$

folgt wegen der Annahme $P_g \sim q_{t_0}$:

$$P_g \sim S_w^2 \text{ bzw. } P_g \sim S_w^3$$

und wegen $S_w \sim r^{-1}$ (16), $P_t = \frac{P_g}{T_g}$ (14) und $T_g \sim r^{-3}$ (13)

schließlich anstatt der Annahme (12):

$$P_t \sim r^{-1} \text{ bzw. } P_t \sim r^0. \quad (17)$$

³⁸ G. M. SCHWAB und L. RUDOLPH, Z. physik. Chem. (B) 12 (1931) 427.

Einen Anhaltspunkt für eine derartige Vorstellung findet man in der Erfahrung, daß der mittlere Abstand von Fehlstellen auf einem Realkristall etwa 10^{-4} cm³⁴ bzw. 10^{-5} cm³⁵ beträgt.

Für die Versuche der vorliegenden Arbeit würde dies bedeuten, daß bei Teilchengrößen mit mittleren Durchmessern $d_m < 10^{-4}$ bzw. $d_m < 10^{-5}$ cm die Zahl der Fehlstellen pro Teilchen nicht mehr proportional zu r^2 , sondern konstant sein würde. Diese Teilchen sind als Subindividuen aufzufassen. Durch die Oberflächendiffusion werden alle aus der Gasphase auftreffenden Atome bzw. Moleküle an die Wachstumsstellen herangeführt.

Die Bedeutung der Versuche ist darin zu sehen, daß der Zusammenhang zwischen q_t und S_r über drei Zehnerpotenzen hinweg untersucht und so die Sonderstellung der Metallpulver mit Durchmessern von weniger als 10^{-4} cm herausgestellt wurde. Die Pyrophorität solcher Pulver kann durchaus mit dieser Sonderstellung zusammenhängen.

Was nach dem gegenwärtigen Stand der Arbeit nicht befriedigt, ist die Tatsache, daß sie zwischen mehreren Möglichkeiten der Erklärung der Versuchsergebnisse noch keine klare Entscheidung geben kann.

Es liegt das aber in der Natur der untersuchten Stoffe, denn es gelingt nicht, feinverteilte Metallpulver in absolut reiner Form herzustellen und Versuchsbedingungen zu schaffen, unter denen die Oxydation auch in der ersten Sekunde garantiert isotherm abläuft.

Durch das Arbeiten in der Stickstoffatmosphäre bei Atmosphärendruck wurde aber nicht nur die kräftige Reaktion eines pyrophoren Materials abgebremst, sondern auch eine gute Wärmeableitung ermöglicht. Dadurch wird die adiabatische Reaktion in der ersten Sekunde nicht so sehr ins Gewicht fallen und die Deutung der Versuchsergebnisse über einen Fehlstellenorganismus der Wirklichkeit am nächsten kommen.

Nach meiner Rückkehr aus der UdSSR im Jahre 1955 ermöglichte es mir Herr Professor I. N. STRANSKI durch die Bereitstellung von ERP- und Institutsmitteln, die vorliegende Arbeit durchzuführen. Hierfür und für sein stetes Interesse sei ihm an dieser Stelle gedankt.

Max-Volmer-Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

Über die Oxydation des Titannitrids

I. Die Kinetik der Oxydation

Von

A. MÜNSTER und G. SCHLAMP

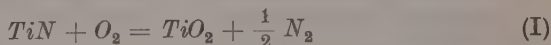
Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. 7. 57)

Zusammenfassung

Es wird über Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit von TiN in reinem Sauerstoff unter Normaldruck im Bereich von 625° — $1075^{\circ}C$ berichtet. Apparatur, Probenherstellung und Auswertungsverfahren werden beschrieben. Die Zunderisothermen lassen sich durch die Gleichung $t = ay^2 + by$ darstellen. Für die Aktivierungsenergie des parabolischen und des linearen Terms ergibt sich $E_p = 46\,400$ cal/mol, $E_l = 24\,500$ cal/mol.

Über das Verhalten von Titannitrid TiN gegen Sauerstoff bei hohen Temperaturen liegen in der Literatur nur qualitative, zum Teil einander widersprechende Angaben vor. CAMPBELL und Mitarbeiter¹ geben als Grenze der Oxydationsbeständigkeit 1100 — $1400^{\circ}C$ an. MÜNSTER und RUPPERT² fanden, daß eine Oberflächenschicht von wenigen μ Dicke an Luft oberhalb $700^{\circ}C$ in wenigen Stunden völlig zerstört wird. Von POLLARD und WOODWARD³ wurde die Reaktion von Titannitrid mit Sauerstoff bei $1200^{\circ}C$ an Hand der Druckänderung verfolgt. Sie beobachteten in den ersten 15 Minuten einen ziemlich raschen Druckabfall, an den sich ein langsamer Druckanstieg anschloß. Die Analyse des Restgases ergab für das Verhältnis von aufgenommenem Sauerstoff zu abgegebenem Stickstoff den Wert 1,7, während für die Reaktion



der Wert 2 zu erwarten ist. Die Autoren erklären das Druckminimum durch ein im Vergleich zur Geschwindigkeit der Oxydation langsames

¹ J. E. CAMPBELL, C. F. POWELL, D. NOWICKI und B. W. GONSER, J. Electrochem. Soc. **96** (1949) 319.

² A. MÜNSTER und W. RUPPERT, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1954) 564.

³ F. H. POLLARD und P. WOODWARD, Trans. Faraday Soc. **46** (1950) 190.

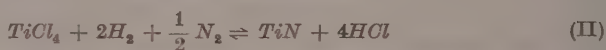
Entweichen des Stickstoffs aus dem Gitter, die Abweichung von dem Wert 2 durch die Annahme, daß im TiN -Gitter zusätzlich Sauerstoff gelöst wird.

Da das Zunderverhalten der metallischen Hartstoffe sowohl vom wissenschaftlichen wie vom technischen Standpunkt erhebliche Bedeutung besitzt, erschien uns in Anbetracht der geschilderten unklaren Sachlage eine gründlichere Untersuchung des Problems wünschenswert. Im folgenden behandeln wir zunächst die formale Kinetik der Verzunderung des TiN , ohne auf die Einzelheiten des Mechanismus einzugehen. Diese Frage wird in einer folgenden Mitteilung⁴ erörtert werden.

1. Stoffe und Meßmethoden

Für die Aufnahme der Zunderisothermen von TiN sind manometrische oder volumetrische Methoden wenig geeignet, da durch die Abgabe von Stickstoff die Verhältnisse ziemlich unübersichtlich werden. Wir haben daher für unsere Messungen eine gravimetrische Methode gewählt. Damit war für die Proben die Forderung gegeben, ein möglichst günstiges Verhältnis von reagierender Oberfläche zum Gesamtgewicht zu erreichen. Die üblichen VAN ARKEL-Drähte^{5, 6} waren aus diesem Grunde von vornherein für unsere Messungen ungeeignet. Die beiden folgenden Typen von Proben erwiesen sich dagegen als brauchbar:

1. Plättchen der Größe $1 \times 10 \times 40$ mm aus Al_2O_3 (Sinterkorund der Fa. Degussa, Frankfurt/M.) wurden nach der Reaktion



in einer induktiv beheizten Apparatur⁷ mit einer etwa 35μ starken Schicht von TiN überzogen. Auf sorgfältige Reinigung der Reaktionsgase wurde dabei besonderer Wert gelegt. Um eine Verunreinigung der Schicht durch Eisenchloride oder sekundär abgeschiedenes Eisen zu vermeiden, wurden die im Innern der Apparatur befindlichen Eisenteile (Haltevorrichtung) vor dem Belegen der Al_2O_3 -Plättchen mit TiN überzogen. Nach dem Belegen wurden die Proben auf der Schichtseite poliert und von der Rückseite her auf etwa 0,2 mm Dicke abgeschliffen*. Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften solcher Schichten entsprechen im wesentlichen den VAN ARKEL-Drähten⁸. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tab. 1 aufgeführt.

* Das Abschleifen wurde von der Firma Dr. Steeg und Reutter, Bad Homburg, durchgeführt.

⁴ A. MÜNSTER und G. SCHLAMP, Z. physik. Chem. Neue Folge (1957) 76.

⁵ A. E. VAN ARKEL, Physica 4 (1924) 286, 293.

⁶ A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, Z. anorg. Chem. 148 (1925) 345.

⁷ A. MÜNSTER, Angew. Chem. 69 (1957) 281.

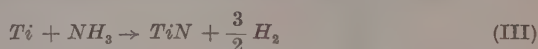
⁸ A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. Physik 144 (1956) 139.

Tabelle 1. Chemische Analysen des Probenmaterials

Probenart	N Gew. %	O Gew. %	Fe Gew. %
<i>TiN</i> theor.	22,6	—	—
<i>TiN</i> , „van Arkel“-Draht	22,2 22,9	—	—
<i>TiN</i> , nitrierter <i>Ti</i> -Span	14,6	6,4	0,08

Die röntgenographische Untersuchung ergab eine Gitterkonstante von 4,234 Å. Die pyknometrisch gemessene Dichte der Schicht betrug 5,2. Diese Proben hatten bei einem Gesamtgewicht von 0,3 g eine *TiN*-Oberfläche von etwa 3,5 cm².

2. Drehspäne aus Titanmetall von etwa 0,1 mm Dicke und 2 mm Breite wurden in einem 10 l-Rundkolben aus Duranglas zwischen Titan-Elektroden befestigt. Dann wurde in langsamem Strom trockenes Ammoniak durchgeleitet und durch direkten Stromdurchgang auf 1500—1600°C erhitzt. Da *TiN* eine wesentlich bessere elektrische Leitfähigkeit als Titan besitzt, konnte das Fortschreiten der Reaktion



unmittelbar am Ampèremeter verfolgt werden. Nach beendeter Nitrierung wurden die Proben zur besseren Versinterung kurzzeitig auf 2500°C erhitzt und anschließend zur Entfernung des bei der Reaktion aufgenommenen Wasserstoffs im Vakuum geglüht. Die Analyse dieser Proben ist ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. Die Gitterkonstante war 4,234 Å, die pyknometrische Dichte 5,1—5,2. Bei diesen Proben betrug die Oberfläche durchschnittlich 2,7 cm² pro 0,1 g Gewicht.

Da die Herstellung der *Al₂O₃*-Proben sehr zeitraubend und kostspielig war, wurden dieselben nur benutzt, um eine Anzahl von Eichkurven zu gewinnen. Die Mehrzahl der Isothermen wurde mit nitrierten Spänen aufgenommen.

Die zur Aufnahme der Zunderisothermen verwendete Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Sie besteht aus einem senkrechten, einseitig geschlossenen Quarzrohr, das über einen mit Silikonfett gedichteten Schliff mit einem Aufsatzstück aus Jenaer Glas verbunden ist. Letzteres enthält die Gaseinleitung, die mittels eines angeschmolzenen Pythagorasrohres bis zum Boden des Quarzgefäßes geführt wird, sowie die Zuleitung für das Thermoelement. Der Kopf des Aufsatzes trägt die Quarzspirale und ist mit dem Manometer- und Vakuumteil verbunden.

Zur Heizung wurde ein vertikal beweglicher Widerstandsofen verwendet, der von unten her über das Quarzrohr geschoben wurde. In dem Ofen befand sich ein *Pt-Pt/Rh*-Thermoelement, das mit einem Kleinregler (Hartmann u. Braun) mit 20-sekundlicher Schaltung verbunden war.

Zur Temperaturmessung und zur Kontrolle der Temperaturkonstanz diente das im Innern des Quarzrohres befindliche *Pt-Pt/Rh*-Thermoelement, das an einen Temperaturschreiber angeschlossen war. Die Temperaturkonstanz betrug in dem untersuchten Bereich durchschnittlich $\pm 4^\circ\text{C}$. Nach dem Aufheizen auf die Soll-Temperatur bildete sich im Reaktionsrohr eine stationäre Temperaturverteilung aus derart, daß vom Boden her die Temperatur über 3 cm um etwa 30° anstieg; dann folgte eine etwa 6 cm lange Zone mit annähernd konstanter Temperatur, die ein flaches Maximum von etwa $1\text{--}2^\circ$ zeigte. An dieser

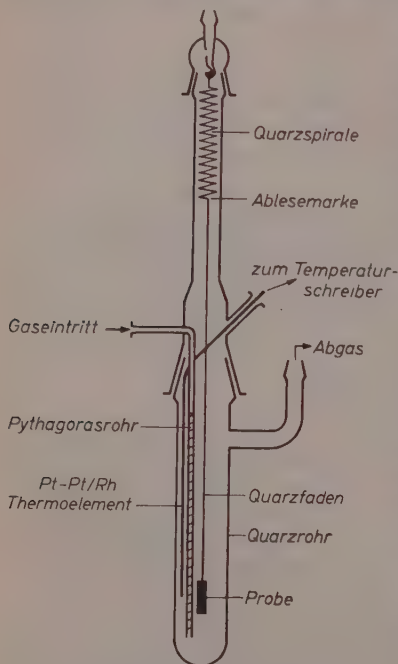


Abb. 1. Apparatur zur Aufnahme der Zunderisothermen

Stelle wurden die Proben montiert und die Temperatur aufgezeichnet. Weiter nach oben fiel die Temperatur verhältnismäßig steil ab. Zur genauen Ermittlung der wahren Proben temperatur wurde ein zweites Thermoelement, das an ein geeichtes Millivoltmeter angeschlossen war, an die Stelle der Probe im Reaktionsraum gebracht. Die Differenz zwischen der so gemessenen und der vom Schreiber registrierten Temperatur wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

Der verwendete Sauerstoff wurde von der Fa. Knapsack-Griesheim A. G. in einer besonderen Abfüllung bezogen. Er hatte einen Stickstoffgehalt $< 0,1\%$ und wurde vor dem Eintritt in die Apparatur über mehrere Trockentürme mit P_2O_5 geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug durchschnittlich 1 l/h. Durch die Konstruktion der Gas einleitung wurde eine gleichmäßige Bespülung der Probe mit dem auf Reaktionstemperatur befindlichen Sauerstoff erreicht.

Die Gewichtszunahme der Probe wurde durch Messung der Längenänderung einer Quarzspirale (Heraeus Quarzschmelze, Hanau) bestimmt. Die

Gültigkeit des HOOKESchen Gesetzes für den Meßbereich wurde geprüft und die Empfindlichkeit zu 1 mm Ausschlag pro 1,88 mg Belastung bestimmt. Die Proben wurden an der Quarzspirale mittels eines dünnen Quarzfadens aufgehängt derart, daß die Probe sich mit dem unteren Drittel ihrer Länge in der Höhe der Lötstelle des Thermoelementes befand und die durch die Gewichtszunahme bedingte senkrechte Bewegung innerhalb der Zone konstanter Temperatur erfolgte.

Die Längenänderung der Quarzspirale wurde an einer Marke mit Hilfe eines Meßmikroskopes (R. Fuess, Berlin-Steglitz) verfolgt. Die Ablesegenauigkeit betrug $\pm 0,01$ mm. Infolge geringer Schwankungen der Proben durch Kon-

vektionsströmungen waren die Ablesungen jedoch nur auf 0,03 mm oder $6 \cdot 10^{-5}$ g reproduzierbar. Bei einer TiN -Oberfläche von 6 cm^2 und einer Dichte der Zunderschicht von 3,8 entspricht dies, wenn die Reaktionsgleichung (1) zugrunde gelegt wird, einer Zunahme der Dicke der Zunderschicht von $2,63 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$.

Sämtliche Proben wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum entgast und dann genau in Luft gewogen. Zur Bestimmung des Volumens vor und nach der Oxydation wurde in destilliertem Wasser, dem zur besseren Benetzung eine Spur „Pril“ zugesetzt war, gewogen. Die Montage der Proben in der Apparatur erfolgte unter Sauerstoffspülung. Bei einem Teil der Versuche wurde vor dem Aufheizen auf etwa 10^{-4} mm Hg evakuiert und erst nach Erreichen der Soll-Temperatur wieder Sauerstoff eingeleitet. Bei anderen Messungen wurde der vorgeheizte Ofen unmittelbar über die sauerstoffdurchspülte Apparatur geschoben. Dieses einfachere Verfahren beeinflusste lediglich das der Aufheizperiode (etwa 3 min) entsprechende Anfangsstück der Isothermen. Dieses wurde dann durch eine Extrapolation auf $t = 0$ ersetzt. Die Dauer der Versuche lag zwischen 1 h bei 1075°C und 4 d bei 625°C .

2. Auswertung der Messungen

Die Meßergebnisse wurden zunächst in einem y, t -Diagramm dargestellt (y = Gewichtszunahme pro Flächeneinheit, t : Zeit). Es zeigte sich, daß die Meßpunkte einer Isotherme jeweils gut durch eine Gleichung der Form

$$t = ay^2 + by \quad (1)$$

zu beschreiben waren. Die für diese Darstellung erforderliche Bestimmung der Probenoberfläche konnte bei den Al_2O_3 -Plättchen ziemlich genau mit Hilfe photographischer Kontaktabzüge durchgeführt werden. Dagegen konnte bei den TiN -Spiralen die Oberfläche nur angenähert aus dem Volumen nach der Formel

$$O = \frac{2V}{h} \quad (2)$$

(V = Volumen, h = Dicke der Probe) bestimmt werden. Tatsächlich ergab sich für bei gleicher Temperatur aufgenommene Isothermen der Al_2O_3 -Proben eine befriedigende Reproduzierbarkeit, während die der TiN -Spiralen teilweise untereinander erhebliche Abweichungen zeigten. Es war daher notwendig, bei diesen Proben die Unsicherheit der Oberflächenbestimmung in geeigneter Weise zu berücksichtigen, um eine einheitliche Darstellung der experimentellen Resultate zu ermöglichen. Dies wurde folgendermaßen durchgeführt.

Man sieht zunächst leicht, daß die Form des Zeitgesetzes Gl. (1) durch eine fehlerhafte Oberflächenbestimmung nicht beeinflusst wird.

Es sei O' die gemessene, O die wahre Oberfläche, y' und y seien die entsprechenden aus den Meßdaten berechneten Gewichtszunahmen pro Flächeneinheit. Es sei ferner

$$O = c O', \quad (3)$$

wo c ein für die betreffende Probe konstanter Korrekturfaktor ist. Dann gilt

$$y' = c y. \quad (4)$$

Durch Kombination mit Gl. (1) folgt

$$y' = -\frac{bc}{2a} \pm \sqrt{\frac{c^2(b^2 - 4at)}{4a^2}}. \quad (5)$$

Mit den Definitionen

$$u = \frac{a}{c^2}, \quad v = \frac{b}{c} \quad (6)$$

erhält man daraus

$$t = u y'^2 + v y' \quad (7)$$

in formaler Übereinstimmung mit Gl. (1). Um eine einheitliche Darstellung zu gewinnen, muß daher für jede TiN -Spirale der Korrekturfaktor c ermittelt werden. Die Größen a und b können auf Grund der Messungen an den Al_2O_3 -Plättchen für die betreffenden Temperaturen als bekannt vorausgesetzt werden. Die entsprechende Isotherme nennen wir die Bezugskurve. Man sieht nun leicht, daß das Ergebnis der Ausgleichsrechnung davon unabhängig ist, ob dieselbe mit y' - oder y -Werten durchgeführt wird. Die Koeffizienten sind durch die Gl. (6) miteinander verknüpft. Dagegen werden die Ergebnisse für zwei verschiedene Meßreihen, also auch für eine TiN -Spirale und das zur Eichung dienende Al_2O_3 -Plättchen, im allgemeinen nicht genau übereinstimmen. Dadurch erklärt sich, daß die Berechnung von c aus den Gl. (6) mit Benutzung der Koeffizienten der Bezugskurve zwei verschiedene Werte liefert. Da unter den gegebenen Verhältnissen eine einheitliche, alle bei der gleichen Temperatur gemessenen Werte umfassende Ausgleichsrechnung nicht durchführbar war, haben wir die c -Werte in der Weise bestimmt, daß für die Meßwerte jeder TiN -Spirale möglichst gute Anpassung an die Bezugskurve erreicht wurde. Die Bedingung dafür lautet, wenn y'_i die an einer Probe gemessenen Werte, y_i die entsprechenden Werte der Bezugskurve sind

$$\sum_i \left(\frac{y'_i}{c} - y_i \right)^2 = \text{Min.} \quad (8)$$

Daraus folgt

$$c = \frac{\sum_i y_i'^2}{\sum_i y_i' y_i} \quad (9)$$

Da für eine Reihe von Temperaturen nur Messungen an TiN -Spiralen vorlagen, mußten hier die Bezugskurven durch Interpolation bestimmt werden. Dazu wurde die Tatsache benutzt, daß in der Auftragung $\ln a$ gegen $1/T$ bzw. $\ln b$ gegen $1/T$ die experimentellen Werte sich jeweils gut durch eine Gerade darstellen lassen (vgl. Abschnitt 4). Die betreffenden Geraden wurden durch Ausgleichsrechnung bestimmt und die gesuchten Konstanten für alle Bezugskurven unmittelbar daraus entnommen.

3. Ergebnisse

In Tab. 2 sind für alle gemessenen Isothermen die Konstanten der jeweiligen Bezugskurve, die durch unmittelbare Ausgleichsrechnung gewonnenen u - und v -Werte und die nach Gl. (9) berechneten c -Faktoren zusammengestellt.

Man bemerkt zunächst, daß die c -Werte im allgemeinen zwischen 0,8 und 1,2 liegen. Das entspricht etwa dem, was man auf Grund der experimentellen Unsicherheit bei der Oberflächenbestimmung der TiN -Spiralen zu erwarten hat. Diese beruht im wesentlichen auf der Unsicherheit der Dickenbestimmung, bzw. der ungleichmäßigen Dicke der Proben. Für die benutzten Probendimensionen ergibt sich, daß eine Fehlbestimmung der mittleren Dicke um 0,01 mm einen Fehler

Tabelle 2. Werte der Größen c , u und v

Temp. ° C	Probe Nr.	c	u	v
625			17600*	1380*
	53	0,966	16335	2556
	54	0,799	30859	301
675			8445*	675*
	B 22		3022	525
	B 24		2160	822
	51	0,725	6057	1140
	52	0,704	7985	511
725			845*	354*
	44	1,074	863,1	285,3
	50	0,726	1308,9	573,9

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Temp. ° C	Probe Nr.	c	u	v
775			223 *	190 *
	B 13		283,2	256,7
	B 20		319,5	213,5
	9	0,804	474,4	170,6
	10	0,882	356,6	163,2
	43	1,242	248,1	75,2
	49	0,742	686,9	123,1
825			70,5 *	117 *
	42	1,115	108,2	46,1
	48	1,014	94,7	88,0
875			23,9 *	72,5 *
	B 7		45,9	48,6
	B 11		28,2	84,4
	B 18		23,5	76,5
	8	1,169	15,6	66,4
	30	1,114	19,0	101,9
	35	0,834	59,3	57,2
	41	1,310	25,3	29,9
	45	0,913	31,3	75,2
900			14,4 *	57,5 *
	56	0,853	47,9	37,6
	57	1,049	27,7	28,6
	58	1,204	23,8	30,3
	59	1,091	18,6	37,7
925			8,5 *	44,6 *
	38	2,102	2,97	15,8
	39	1,808	3,42	17,6
	46	1,669	3,82	22,1
975			3,54 *	30,2 *
	B 14		3,02	29,7
	B 15		1,86	31,8
	B 16		3,53	28,1
	28	1,339	3,97	14,7
	29	1,376	2,54	21,5
	40	1,672	2,26	12,4
	47	1,758	1,42	15,6
	55	1,295	2,40	22,3
1075			0,69 *	14,4 *
	60	3,266	0,25	2,63
	61	3,303	0,14	3,79

*) Bezugswert.

des Oberflächenwertes von etwa 10 % bedingt. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß die bei den TiN -Spiralen gefundenen Abweichungen tatsächlich auf fehlerhafte Oberflächenbestimmung zurückzuführen sind. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß alle aufgenommenen Isothermen sich in der beschriebenen Weise auf die Bezugskurven reduzieren lassen. Im Falle eines unterschiedlichen Mechanismus der

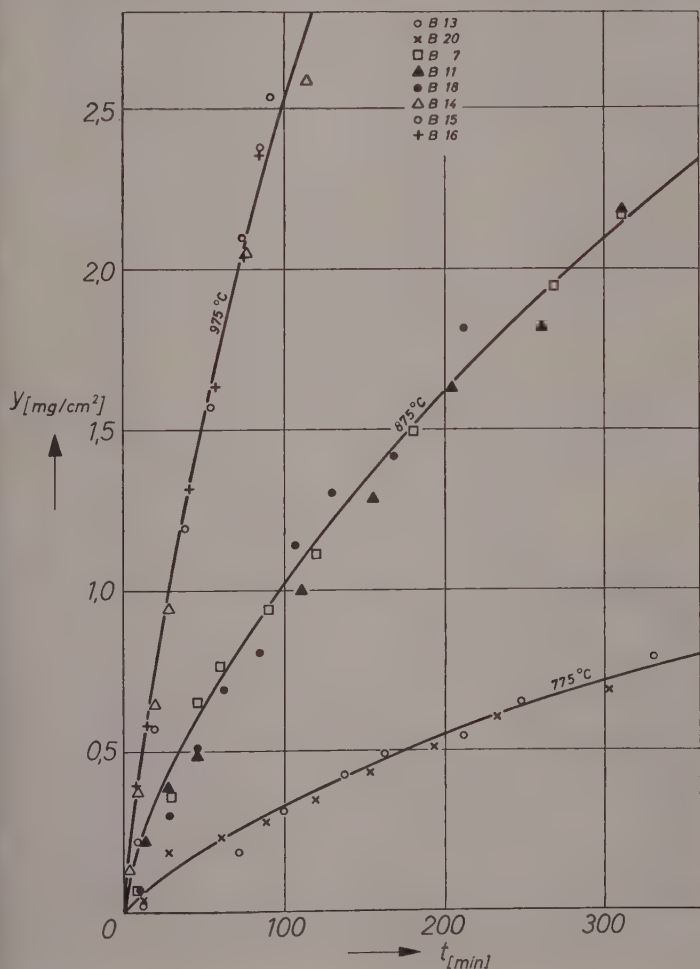


Abb. 2. Zunderisothermen von TiN in O_2 unter Normaldruck. Al_2O_3 -Plättchen

Oxydation wäre dieser einfache Zusammenhang nur schwer verständlich.

Eine Sonderstellung nehmen die Isothermen für 925° und 1075°C ein, für die $c > 2$ ist. Diese Werte liegen erheblich außerhalb der für die Oberflächenbestimmung in Betracht kommenden Fehlergrenze. Die möglichen Ursachen dieser Abweichung werden wir in der folgenden

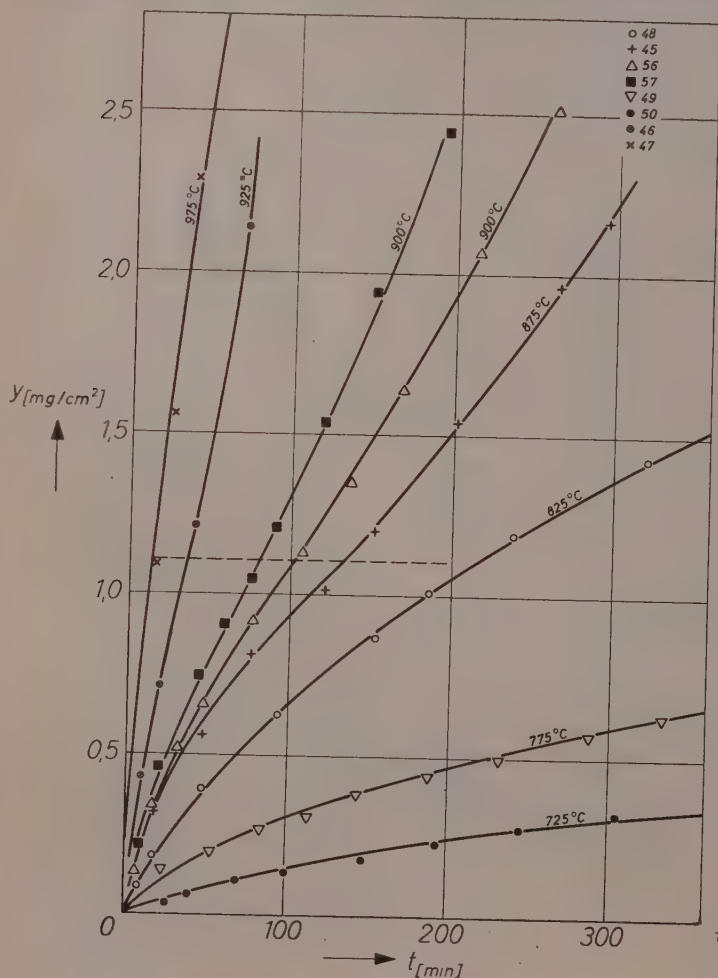


Abb. 3. Zunderisothermen von TiN in O_2 unter Normaldruck. TiN -Spiralen

Mitteilung⁴ diskutieren. Es ist jedoch erwähnenswert, daß in diesem Temperaturbereich der Verlauf der Isothermen bei längerer Versuchsdauer zum Teil erhebliche Abweichungen von Gl. (1) zeigt, die bis zu einer Umkehrung des Krümmungssinnes gehen. Diese Teile der Isothermen sind bei der Auswertung nicht benutzt worden.

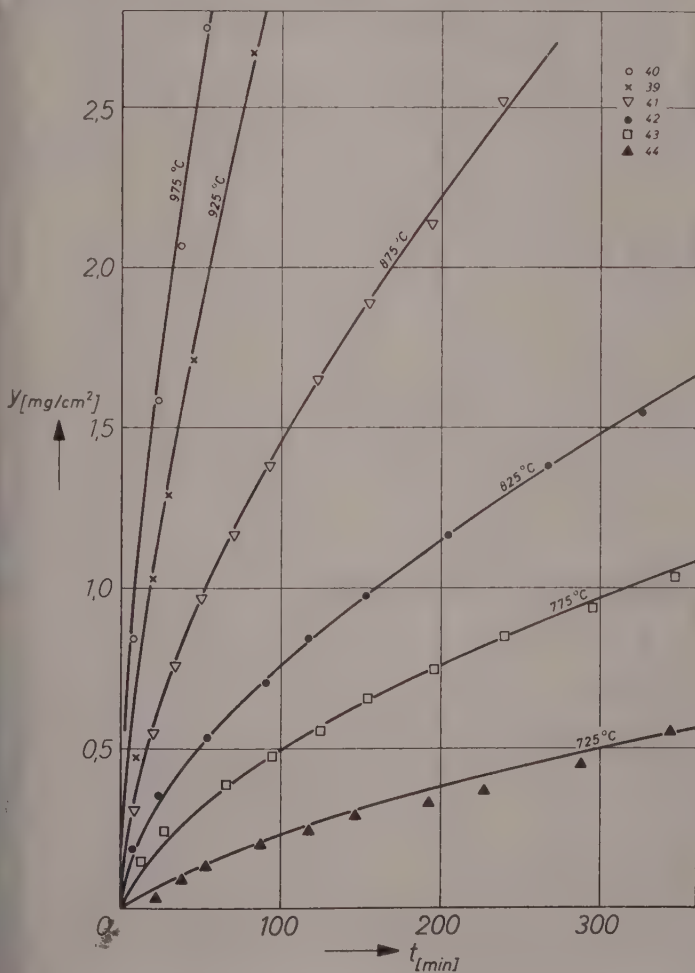


Abb. 4. Zunderisothermen von TiN in O_2 unter Normaldruck. TiN -Spiralen

In Abb. 2, 3 und 4 sind einige unkorrigierte Isothermen für Al_2O_3 -Plättchen und TiN -Spiralen dargestellt. Die letzteren zeigen deutlich die erwähnten Abweichungen.

Abb. 5 gibt eine einheitliche Darstellung aller nach den in Abschnitt 2 beschriebenen Verfahren korrigierten Isothermen. Abb. 6

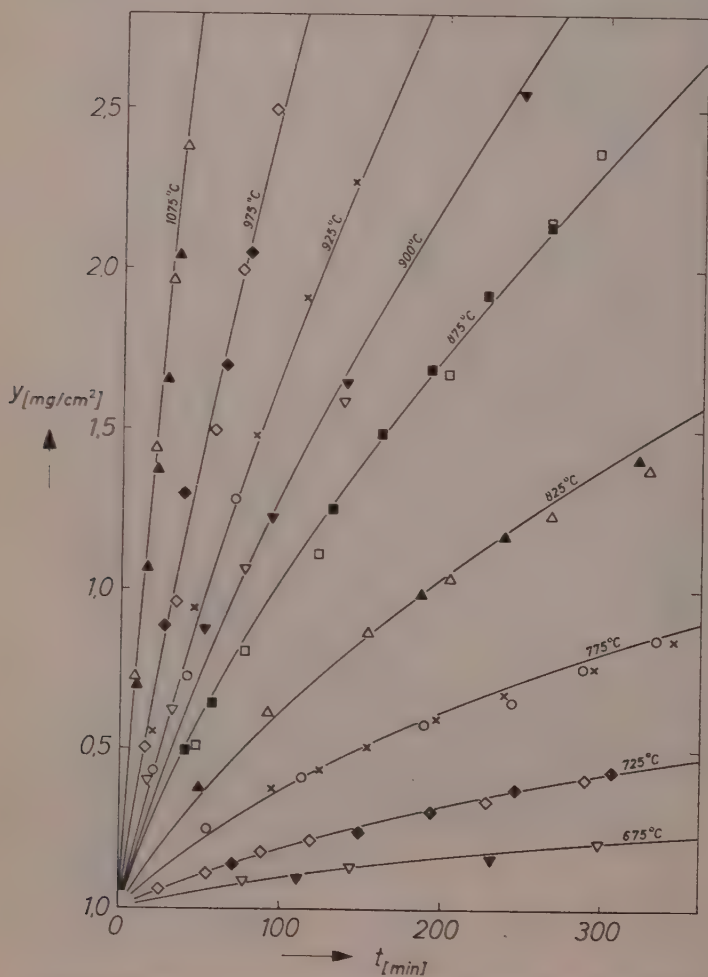


Abb. 5. Bezugsisothermen und korrigierte Meßpunkte. TiN -Spiralen

gibt den Verlauf zweier derartiger Isothermen über ein größeres Zeitintervall.

Wir haben schließlich, um die innere Konsistenz unseres Auswertungsverfahrens zu prüfen, für die in Abb. 5 eingezeichneten Meßpunkte wieder die Ausgleichsrechnung durchgeführt. Abb. 7 zeigt

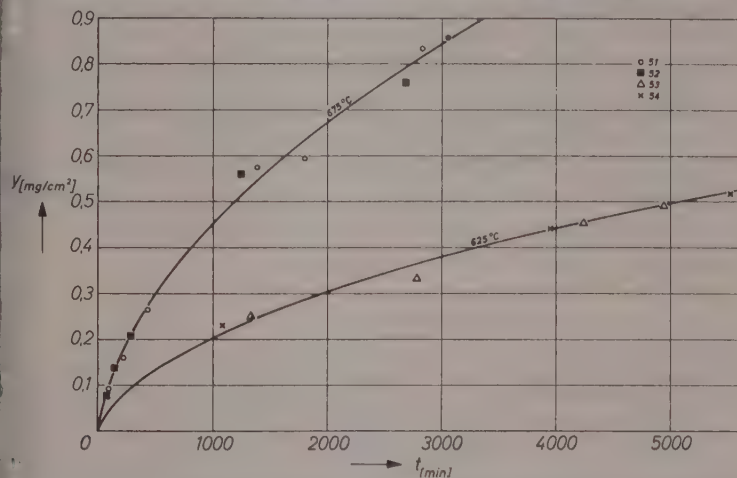


Abb. 6. Bezugsisothermen und korrigierte Meßpunkte. T_4N -Spiralen

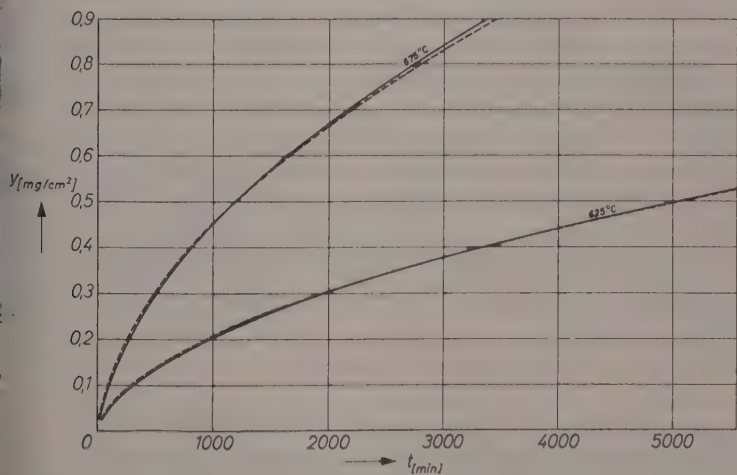


Abb. 7. Bezugsisothermen und Ausgleichskurven der korrigierten Meßpunkte

zwei auf diesem Wege erhaltene Kurven zusammen mit den Bezugskurven. Man sieht, daß beide praktisch zusammenfallen. Bei höheren Temperaturen ist die Übereinstimmung etwas weniger gut.

Alle angeführten Isothermen wurden unter reinem Sauerstoff von 760 mm Hg erhalten. Über die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom O_2 -Partialdruck wurden nur einige orientierende Versuche durchgeführt. Unter reinem Sauerstoff von 11 mm und $4 \cdot 10^{-1}$ mm Hg ergab sich eine wesentliche Herabsetzung der Oxydationsgeschwindigkeit. Es gelang jedoch nicht, unter diesen Bedingungen reproduzierbare Kurven zu erhalten, was möglicherweise auf Bildung von Rissen in dem Oxydfilm zurückzuführen ist. Dagegen ergab eine Herabsetzung des O_2 -Partialdruckes durch Beimischung von Stickstoff im Verhältnis $O_2:N_2 = 1:10$ bei einem Gesamtdruck von 760 mm Hg keine merkliche Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit.

4. Diskussion

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß der zeitliche Verlauf der Oxydation des Titanitrids sich in dem Temperaturbereich von 625° bis $1075^\circ C$ einheitlich durch die Gl. (1) darstellen läßt. Oberhalb $900^\circ C$ treten nach längerer Versuchsdauer Abweichungen auf, die wir in der folgenden Mitteilung⁴ diskutieren. Ein Zeitgesetz von der Form der Gl. (1) scheint zuerst von EVANS⁹ und FISCHBECK¹⁰ vorgeschlagen worden zu sein. Man gelangt dazu, wenn man von der Annahme ausgeht, daß eine Phasengrenzreaktion und eine Diffusion durch die Oxydschicht mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen. Mit der formalen Ableitung der Gl. (1) hat sich in neuerer Zeit besonders VALENSI¹¹ beschäftigt, der darauf hingewiesen hat, daß die Geometrie des Problems hier eine Rolle spielt. Gl. (1) ergibt sich als Spezialfall für die Verzunderung ebener Flächen. Diese Voraussetzung ist bei unseren Versuchen mit hinreichender Annäherung erfüllt. Der Zusammenhang zwischen den Konstanten a und b der Gl. (1) und den Geschwindigkeitskonstanten der genannten Prozesse ist gegeben durch die Gleichungen

$$a = \frac{1}{2k_p}, \quad b = \frac{1}{k_i}. \quad (10)$$

⁹ U. R. EVANS, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **46** (1924) 247.

¹⁰ K. FISCHBECK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1934) 316.

¹¹ M. BILLY und G. VALENSI, Proc. VI. Meeting Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. London, 1955.

Hier ist k_p die (TAMMANNsche) Zunderkonstante, k_l die Geschwindigkeitskonstante der Phasengrenzreaktion.

Wenn die zunächst empirischen Konstanten k_p und k_l wirklich die ihnen von der oben angedeuteten Theorie zugeschriebene Bedeutung besitzen, sollte es nach den allgemeinen Erfahrungen möglich sein, sie in der Form

$$k_p = k_{p0} e^{-\frac{E_p}{RT}}, \quad k_l = k_{l0} e^{-\frac{E_l}{RT}} \quad (11)$$

darzustellen. Das ist, wie Abb. 8 zeigt, tatsächlich der Fall.

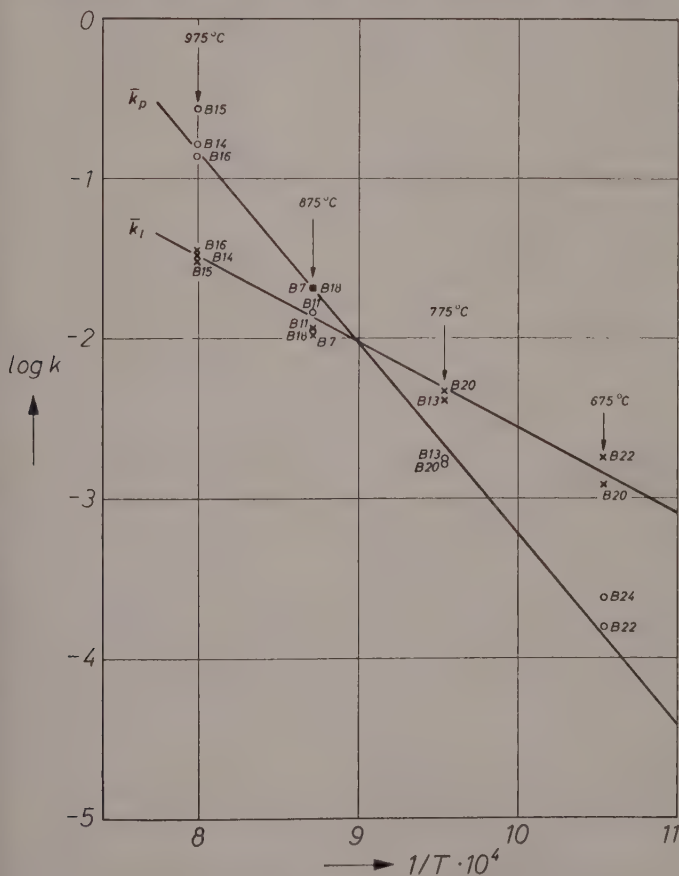


Abb. 8. Interpolation der $\ln k$ -Werte

Diese Geraden sind aus den Messungen an Al_2O_3 -Plättchen durch Ausgleichsrechnung ermittelt und für die zur Berechnung der c -Werte erforderlichen Interpolationen benutzt worden. Die Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Oxydschichten, über die wir in der folgenden Mitteilung⁴ berichten, zeigt jedoch, daß zur Berechnung einer physikalisch einigermaßen definierten Aktivierungsenergie nur die Messungen unterhalb $900^\circ C$ benutzt werden können. Die auf dieser Grundlage berechneten Geraden sind in Abb. 9 dargestellt.

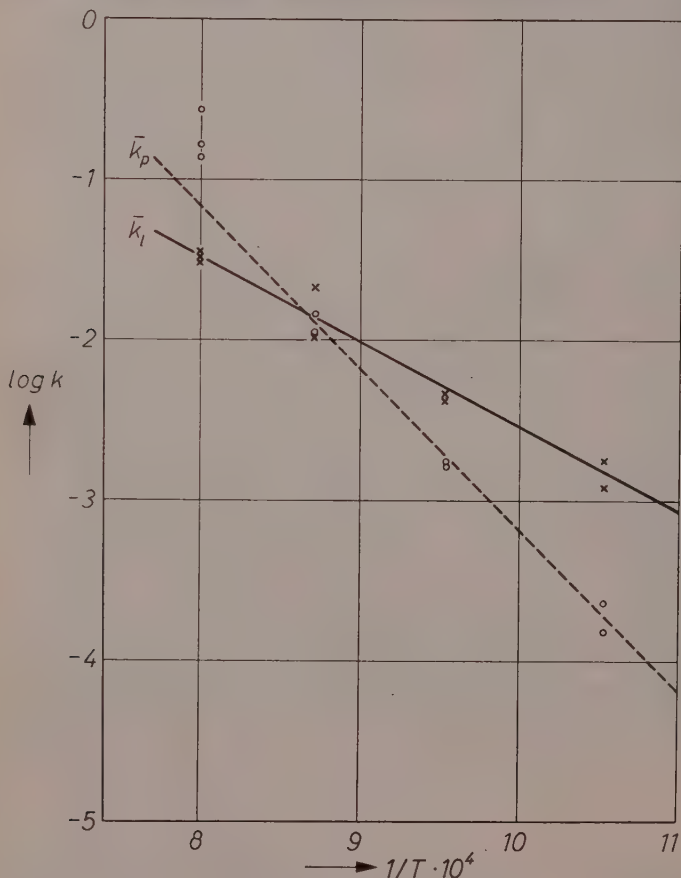


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, Meßpunkte: Al_2O_3 -Plättchen

Für die Aktivierungsenergien ergibt sich

$$E_p = 46\,400 \text{ cal/mol}$$

und

$$E_i = 24\,500 \text{ cal/mol.}$$

Wenn die der theoretischen Ableitung zugrunde liegende Vorstellung richtig ist, hat man die Aktivierungsenergie E_p einer Diffusion, die Aktivierungsenergie E_i einer Phasengrenzreaktion zuzuordnen. Eine Diskussion dieser Frage erfordert jedoch weitere experimentelle Untersuchungen, über die wir in der folgenden Mitteilung¹ berichten.

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG., Frankfurt/Main

Über die Oxydation der Titannitride

II. Der Mechanismus der Oxydation

Von A. MÜNSTER und G. SCHLAMP

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 1. 7. 57)

Zusammenfassung

Es wird über mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen der auf TiN gebildeten Zunderschicht berichtet. Die Änderung der Molzahl im Gasraum und die Gewichtszunahme während der Oxydation wurden gemessen. Aus den Ergebnissen wird die Reaktionsgleichung $TiN + O_2 \rightarrow TiO_2 + \frac{1}{2} N_2$ abgeleitet. Durch einen Markenversuch wurde gezeigt, daß die Oxydbildung an der inneren Phasengrenzfläche stattfindet. Der Mechanismus der TiN -Oxydation wird diskutiert.

In einer vorhergehenden Mitteilung¹ haben wir gezeigt, daß der zeitliche Ablauf der Oxydation von TiN im Temperaturbereich von 625°–1075°C durch eine Gleichung der Form

$$t = ay^2 + by \quad (1)$$

beschrieben werden kann. Hier ist y die Gewichtszunahme pro Flächeneinheit, t die Zeit; a und b sind Funktionen der Temperatur. Aus der Gültigkeit der Gl. (1) kann man schließen, daß der Ablauf der Oxydation durch zwei mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufende Prozesse bestimmt wird, einen Diffusionsvorgang (parabolisches Gesetz) und eine Phasengrenzreaktion (lineares Gesetz). Naturgemäß läßt sich die Frage nach dem vollständigen Mechanismus der Oxydation nicht allein auf Grund von kinetischen Untersuchungen beantworten. Unter diesem Gesichtspunkt sind vor allem die folgenden Probleme von Bedeutung:

1. Wie ist die Zunderschicht aufgebaut?
2. Was wird aus dem Stickstoff des TiN ?
3. An welcher Phasengrenze findet die Oxydbildung statt?

¹ A. MÜNSTER und G. SCHLAMP, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 59.

Im folgenden berichten wir zunächst über experimentelle Untersuchungen zu den vorstehenden Fragen. Anschließend werden wir den Mechanismus der TiN -Oxydation im Zusammenhang diskutieren.

I. Der Aufbau der Zunderschicht

1. Die mikroskopische Struktur

Bei allen Oxydationsversuchen unter Sauerstoff von 760 mm Hg haben wir nur die Bildung dichter, zusammenhängender Zunderschichten beobachtet. Nach PILLING und BEDWORTH² ist die notwendige Bedingung dafür, daß das Verhältnis der Molvolumina von

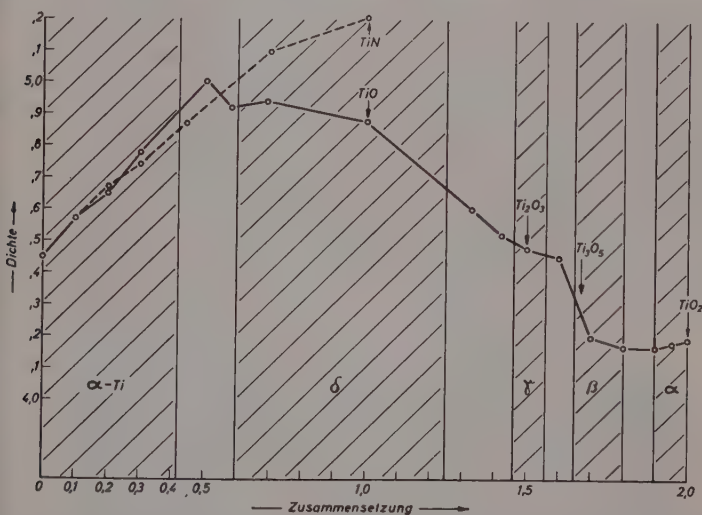


Abb. 1. Pyknometrische Dichten in den Systemen $Ti-O$ und $Ti-N$ (nach Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. Nr. 41, Titan, Weinheim 1951)

Oxyd und Metall ≥ 1 ist. Aus Abb. 1 sieht man, daß diese Bedingung bei TiN für alle in Betracht kommenden Oxydphasen erfüllt ist.

JAENICKE³ hat darauf hingewiesen, daß der Volumenquotient nur dann für die Ausbildung der Zunderschicht wesentlich sein kann, wenn das Wachstum derselben an der Grenzfläche zum Metall erfolgt.

² N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH, J. Inst. Metals **29** (1923) 529.

³ W. JAENICKE in „Passivierungs- und Anlaufvorgänge an Metalloberflächen“ (Herausg. H. FISCHER, K. HAUFFE und W. WIEDERHOLT), Berlin 1956.

Auch diese Voraussetzung ist, wie wir sehen werden, in unserem Falle erfüllt.

Obwohl TiN bei allen Temperaturen thermodynamisch instabil gegen Sauerstoff ist⁴, tritt eine sichtbare Reaktion erst oberhalb $450^{\circ}C$ ein. Es bildet sich ein dünner Oxydfilm, der, wohl infolge des starken

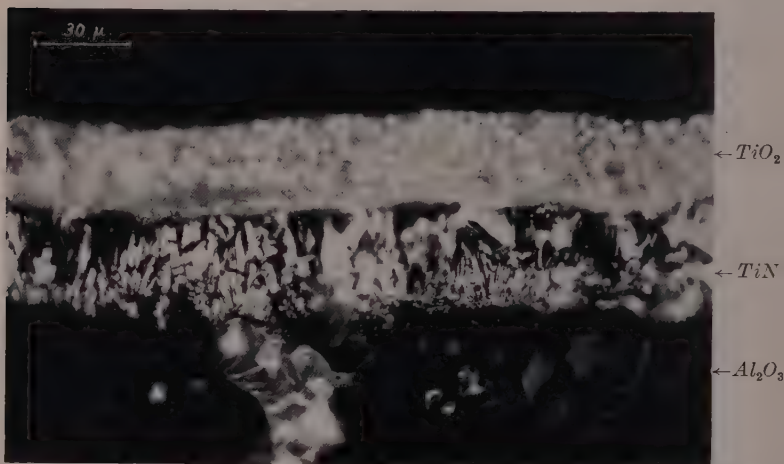


Abb. 2. Zunderschicht auf TiN , gebildet bei $875^{\circ}C$ (Al_2O_3 -Plättchen). $V = 500$

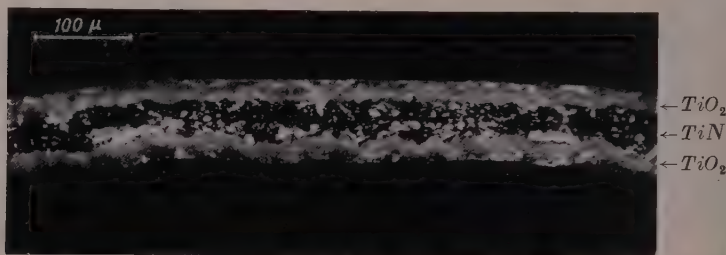


Abb. 3. Zunderschichten auf einer TiN -Spirale, gebildet bei $875^{\circ}C$. $V = 150$

Reflexionsvermögens des TiN , Anlauffarben von hoher Brillanz zeigt. Dickere Schichten, die Körperfarben zeigen, sind praktisch erst oberhalb $600^{\circ}C$ zu erhalten. Zwischen 600° — $800^{\circ}C$ ist die Zunderschicht graublau, bei 950° weiß, bei noch höheren Temperaturen gelblich weiß.

⁴ A. MÜNSTER und W. RUPPERT, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 558.

Abb. 2 zeigt eine oxydierte Al_2O_3 -Probe, Abb. 3 eine oxydierte TiN -Spirale im Querschnitt. Beide Proben wurden bei $875^\circ C$ oxydiert.

Man erkennt den mikroskopisch dichten homogenen Charakter der Zunderschicht und bemerkt, daß dieselbe bei beiden Proben nach außen grobkörniger wird. Wenn man eine bei höherer Temperatur ($975^\circ C$) oxydierte TiN -Spirale zertrümmert, so zerbricht die Zunderschicht in drei deutlich voneinander unterscheidbare Zonen: Eine

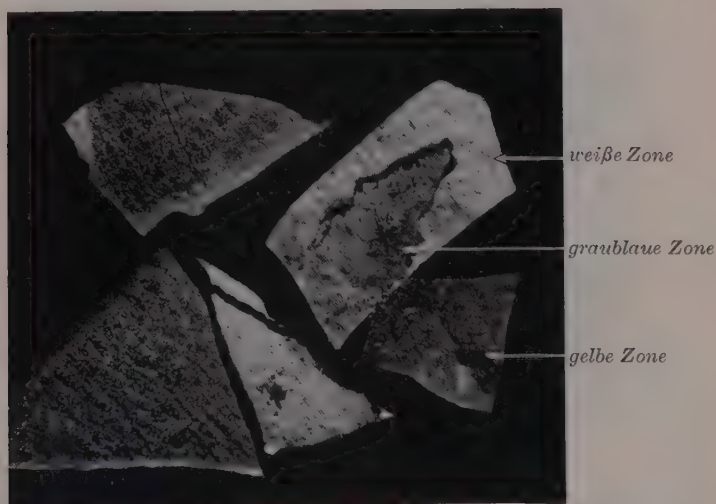


Abb. 4. Zonenstruktur der Zunderschicht auf einer TiN -Spirale.
Oxydationstemperatur $975^\circ C$. $V = 20$

äußere gelbliche, die glasig und sehr hart ist, eine schmale weiße, sehr weiche — fast pulverige — Zone, auf die schließlich noch eine sehr dünne, extrem fest am Grundmaterial haftende graublaue Oxydschicht folgt. In Abb. 4 sind diese drei Zonen deutlich zu erkennen.

2. Röntgenographische Untersuchungen

a) Identifizierung der Oxydphasen

Um die in der Zunderschicht auftretenden Oxydphasen zu identifizieren, wurden die gebildeten Oxydschichten, soweit dies möglich war, von der Unterlage abpräpariert. In den meisten Fällen mußten dazu die gesamten Proben zertrümmert und die dabei abgesprungenen Oxydstückchen einzeln ausgelesen werden. Dieselben wurden, gegebenenfalls nach Zonen getrennt, in einem Achatmörser gepulvert und zur Anfertigung von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen

Die TiN -Spiralen zeigen im allgemeinen nur relativ geringe Schwankungen der Gitterkonstanten. Lediglich die bei $1075^\circ C$ oxydierten Proben lassen eine leichte Streckung in Richtung der c -Achse und damit eine gewisse Auflockerung des Gitters erkennen. Dagegen findet man bei den Al_2O_3 -Proben wesentlich stärkere Schwankungen, wobei aber die Streckung der c -Achse von einer Verkleinerung der a -Achse

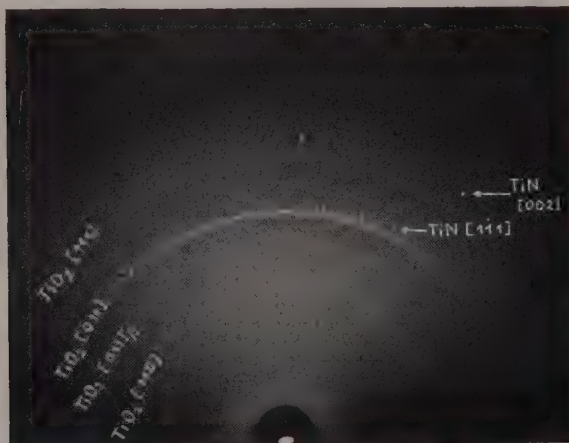


Abb. 6. Diagramm einer bei $625^\circ C$ gebildeten TiN -Zunderschicht (Aufnahme mit streifender Inzidenz. $Co_{K\alpha}$ -Strahlung)

Tabelle 1. Gitterkonstanten von TiO_2 -Zunderschichten auf TiN bei verschiedenen Temperaturen

Grundmaterial	Oxydations- temperatur $^\circ C$	Probe Nr.	a	c
Al_2O_3 -Träger mit TiN -Schicht	775	B 1	4,576 ₀	2,967 ₄
		B 13	4,581 ₉	2,952 ₃
	875	B 2	4,580 ₅	2,952 ₄
		B 18	4,581 ₈	2,952 ₆
	975	B 3	4,584 ₁	2,952 ₇
		B 14	4,581 ₅	2,952 ₂
TiN -Spirale	775	49	4,584 ₄	2,952 ₄
	875	45	4,582 ₀	2,953 ₀
	975	66	4,584 ₁	2,952 ₅
	1075	60	4,584 ₄	2,954 ₄
		68	4,583 ₈	2,954 ₂

begleitet ist, also eher eine Deformation als eine Auflockerung stattfindet. Diese Erscheinung wird nicht eindeutig durch die Oxydationstemperatur bestimmt, wie der Vergleich mit anderen, bei der gleichen Temperatur oxydierten Proben ergibt. Sie muß wohl durch die, im einzelnen kaum reproduzierbaren, Spannungen erklärt werden, die beim Wachstum der Zunderschicht auftreten.

c) Intensitäten

Mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers wurden an einer Reihe von oxydierten Proben die Intensitäten der TiO_2 -Reflexe vermessen. Die gepulverten Proben zeigten dabei keine Unterschiede. Ihre Intensitätsverteilung entsprach der eines Rutil-Standardpräparates, das durch Hydrolyse von mehrfach destilliertem $TiCl_4$ und Glühen des ausgefallenen Oxydhydrates unter Sauerstoff hergestellt worden war. Dagegen ergab die Aufnahme einer bei $975^\circ C$ entstandenen Oxydschicht am unzerstörten Präparat eine sehr stark abweichende Intensitätsverteilung. Abb. 7 zeigt den Verlauf der Intensitätsverteilung vor und nach dem Pulvern.

Besonders auffallend ist die Umkehr des Intensitätsverhältnisses der Reflexe 121 und 031. Bemerkenswert ist, daß diese Erscheinung, die auf die Ausbildung einer Textur deutet, an einem bei $875^\circ C$ oxydierten Präparat nicht beobachtet wurde.

3. Dichtemessungen

Zur Bestimmung der Dichte der Zunderschicht wurde das Volumen der einzelnen Proben vor und nach der Oxydation durch Wägung in Luft und in Wasser (dem zur besseren Benetzung etwas „Pril“ zugesetzt war) bestimmt. Aus der Gewichtszunahme z und der Volumenänderung ΔV ergibt sich für die Dichte

$$\rho_{\text{Oxyd}} = \frac{4,4388 z}{0,67 z + \Delta V} \quad (2)$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Man sieht, daß die Dichte der Zunderschicht im wesentlichen mit steigender Oxydationstemperatur abnimmt. Diesem allgemeinen Gang überlagern sich die zufälligen Schwankungen, die durch nicht reproduzierbare Einzelheiten des Wachstumsvorganges bedingt sind. In der Gegend von $925^\circ C$ scheint ein echtes Minimum aufzutreten. Obwohl dasselbe in den Zahlen der Tab. 2 nicht sehr deutlich ausgeprägt ist,

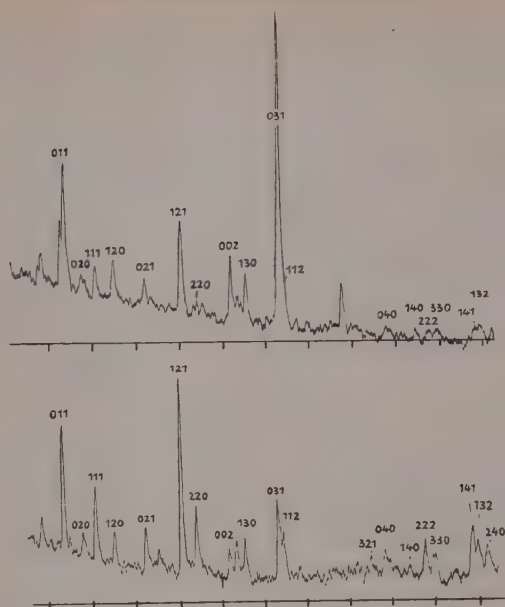


Abb. 7. Intensitätsverteilung der Streustrahlung einer bei 975°C gebildeten TiN -Zunderschicht (Al_2O_3 -Plättchen). Aufnahme mit Zählrohrgoniometer. Obere Kurve: Zunderschicht im Aufwuchsstand. Untere Kurve: Isolierte und gepulverte Zunderschicht.

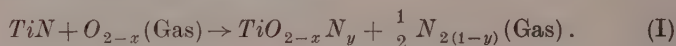
Tabelle 2. Dichten der Oxydschichten

$T^{\circ}C$	P_{Torr}	Probe	ρ Oxyd
625	760	53	4,3
		54	4,2
675	760	51	3,90
		52	3,96
725	760	50	3,97
775	760	49	3,84
825	760	48	3,83
875	760	45	3,74—3,83
900	760	57	3,86—3,95
		58	3,83—3,94
		59	3,85—3,94
925	760	46	3,68—3,71
975	760	47	3,72—3,91
		55	3,78—3,88
1075	760	60	3,73—3,96
		61	3,75—3,98

sprechen die Untersuchungen über die mikroskopische Struktur der Zunderschicht und auch der hier gefundene anomale c -Faktor¹ dafür, daß dieses Minimum reell ist.

II. Die Reaktionsgleichung der Oxydation

Bei der Oxydation der Hartstoffe tritt, anders als bei den Metallen, stets das Problem auf, in welcher Weise die Nichtmetallkomponente an der Reaktion beteiligt ist. Für den Fall der Oxydation des Titan-carbids TiC konnten WAGNER und Mitarbeiter⁵ diese Frage nicht eindeutig klären. Nach den Ergebnissen von POLLARD und WOODWARD⁶ waren auch bei TiN in dieser Hinsicht Komplikationen zu erwarten. Wir haben diese Frage, im Gegensatz zu POLLARD und WOODWARD, unabhängig von den kinetischen Messungen untersucht mit dem Ziel, eine Reaktionsgleichung für den bei der Oxydation von TiN stattfindenden Umsatz aufzustellen. Da nach den röntgenographischen Ergebnissen in der Zunderschicht nur die Rutilphase auftritt, kann diese Gleichung jedenfalls geschrieben werden



Der für x mögliche Wertebereich ist dabei durch das Existenzgebiet der Rutilphase (Abb. 1) vorgegeben. Es ist somit $0 < x < 0,1$. Über y läßt sich von vornherein keine Aussage machen, da Stickstoff sowohl in das Gitter eingebaut wie in submikroskopischen Poren zurückgehalten werden kann. Um die Werte von x und y zu bestimmen, haben wir einerseits die Änderung der Molzahl im Gasraum bei der Oxydation in einem abgeschlossenen Volumen, andererseits die Gewichtszunahme bei vollständiger Durchoxydation der Probe gemessen.

1. Die Änderung der Molzahl im Gasraum

a) Grundlagen

Aus der Reaktionsgleichung (I) folgt für die Änderung der Molzahl im Gasraum bei einem Formelumsatz

$$\Delta n = \frac{1}{2} 1 (1 - x + y). \quad (3)$$

⁵ C. WAGNER, W. W. WEBB und J. T. NORTON, J. electrochem. Soc. **103** (1956) 112.

⁶ F. H. POLLARD und P. WOODWARD, Trans. Faraday Soc. **46** (1950) 190.

Die entsprechende Gewichtszunahme ist

$$z = 18 - 16x + 14y. \quad (4)$$

Daraus folgt für die Gewichtszunahme pro Mol verbrauchtes Gas

$$z' = \frac{4(9 - 8x + 7y)}{1 - x + y}. \quad (5)$$

Die sich daraus ergebenden Wertekombinationen von z' und y sind in Tab. 3 zusammengestellt.

b) Meßmethode

Die zur Bestimmung der Molzahländerung benutzte Apparatur ist schematisch in Abb. 8 dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus einem horizontal verschiebbaren Widerstandsofen, der über ein einseitig geschlossenes Quarzrohr von 15 mm lichter Weite gezogen werden kann. Letzteres ist über einen Schliff mit dem Vakuumteil und dem Manometer verbunden. Messung und Regelung der Temperatur erfolgten in der gleichen Weise wie bei der Messung der Oxydationsgeschwindigkeit¹. Die Temperaturkonstanz bei 900°C war $\pm 3^\circ$. Für die Messungen wurden TiN -Spiralen und Al_2O_3 -Plättchen verwendet. Dieselben befanden sich in einem Schiffchen aus Sinterkorund, das mit Hilfe eines Magneten bei geschlossener Apparatur in die heiße Zone geführt werden konnte. Die Änderung der Molzahl wurde aus der Differenz der Drucke vor und nach der

Tabelle 3. Mögliche Wertekombinationen von z' und y

z'	y
32	1
$32 \leq z' < 36$	$1 \geq y > \frac{x}{2}$
36	$\frac{x}{2}$
> 36	$\frac{x}{2} \geq y > 0$

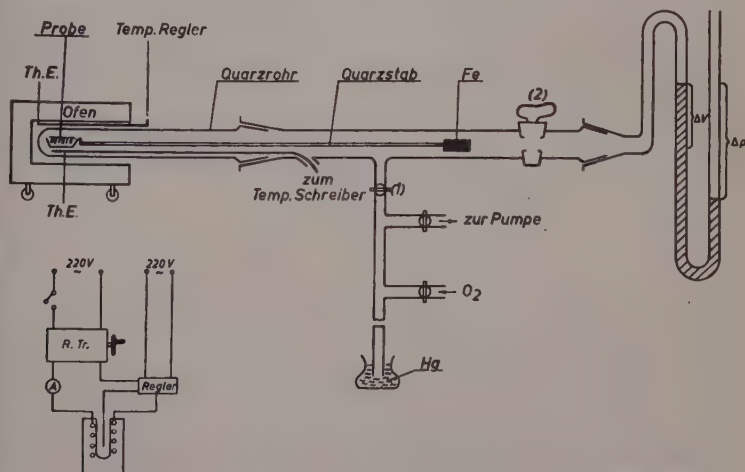


Abb. 8. Apparatur zur Bestimmung der Molzahländerung im Gasraum

Oxydation berechnet. Die Drucke wurden an dem am Ende der Apparatur befindlichen offenen Manometer, das mit Dibutylphthalat gefüllt war, abgelesen. Die durch die Bewegung der Manometerflüssigkeit bedingte Volumenänderung wurde berücksichtigt. Um bei der Druckablesung eine über die Apparatur konstante Temperatur zu sichern, wurde dieselbe für die Ablesungen mit einer Haube aus durchsichtiger Kunststoff-Folie umgeben. Es zeigte sich, daß diese Maßnahme eine wesentliche Voraussetzung für die Erzielung reproduzierbarer Resultate darstellte. Die Genauigkeit der aus der Molzahländerung und der Gewichtszunahme berechneten z' -Werte bestimmt sich aus den Fehlergrenzen der Einzelmessungen zu etwa 0,8%.

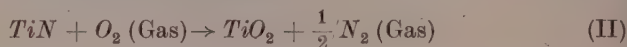
c) Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Experimentelle Werte der Größe z'

800° C		900° C		1000° C	
Probe	z'	Probe	z'	Probe	z'
D 22	35,6	D 19	35,3	D 18	35,3
D 26	35,8	D 20	35,5	D 29	35,6
D 28	35,2	D 31	35,5	D 30	35,2
		D 32	35,2		
		$Al_2O_3 + TiN$	35,9		

Die Zahlen lassen keinen systematischen Gang mit der Temperatur erkennen. Als Mittelwert ergibt sich für die TiN -Spiralen $z' = 35,4 \pm 0,3$. Durch Einsetzen dieses Wertes in Gl. (5) findet man für $x = 0,1$, daß der maximale Stickstoffgehalt der Zunderschicht durch $y = 0,14$ gegeben ist, was einer Zusammensetzung $TiO_{0,9}N_{0,14}$ entsprechen würde. Für $x = 0$ ergibt sich $y = 0,08$. Für die Al_2O_3 -Plättchen ergibt sich $z' = 35,9 \pm 0,3$. Dieser Wert stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem aus der Reaktionsgleichung



berechneten Wert $z' = 36$ überein. Allerdings kann, wie sich aus Tab. 3 ergibt, auf diesem Wege ein geringer Stickstoffgehalt des Rutils (bis maximal $N_{0,08}$) nicht ausgeschlossen werden. Aus später zu erörternden Gründen halten wir jedoch eine nennenswerte Abweichung von der Reaktionsgleichung (II) für unwahrscheinlich.

Der bei den TiN -Spiralen gefundene abweichende Wert $z' = 35,4$ kann zunächst auf verschiedene Weisen erklärt werden. Die beiden

Tatsachen, daß nur die TiN -Spiralen einen meßbaren Sauerstoffgehalt besitzen¹, während andererseits die sauerstofffreien Al_2O_3 -Plättchen den nach Gl. (II) zu erwartenden Wert liefern, lassen jedoch kaum eine andere Deutung zu als eben diesen Sauerstoffgehalt. Die aus dem z' -Wert berechnete Zusammensetzung $TiN_{0,85}O_{0,15}$ stimmt in der Tat einigermaßen mit dem Ergebnis der Analyse¹ überein.

2. Gewichtszunahme

Einige Proben (TiN -Spiralen) wurden bei 975° bzw. 1075° C vollständig durchoxydiert und die Gewichtszunahme bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 aufgeführt. Die Tabelle enthält ferner die nach der Reaktionsgleichung (II) berechneten theoretischen Gewichtszunahmen.

Tabelle 5. Gewichtszunahmen bei vollständiger Oxydation

Temp. °C	Probe	Proben- gewicht	theoretisches Endgewicht	tatsächliches Endgewicht
975	55	0,1442	0,1860	0,1900
1075	60	0,2084	0,2687	0,2757
1075	61	0,1919	0,2475	0,2533

Die experimentellen Werte liegen durchweg (im Mittel etwa um 2,5 %) höher als die berechneten. Durch die Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes der Proben wird die Differenz noch etwas vergrößert. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Ergebnis scheint uns die Annahme zu sein, daß bei der hohen Oxydationstemperatur von 1075° C das Oxyd submikroskopische Poren und Risse aufweist, in denen zusätzlich Stickstoff adsorbiert wird.

III. Der Ort der Oxydbildung

Um die Frage zu erklären, an welcher der beiden Phasengrenzflächen die Bildung des Oxydes stattfindet, haben wir einen Markenversuch durchgeführt, wie er in analogem Zusammenhang bereits von verschiedenen Autoren (vgl.⁷) benutzt worden ist. Auf einer Al_2O_3 -Probe wurde in der polierten TiN -Schicht mit Hilfe eines Ritzhärteprüfers eine etwa 10 μ breite und 3 μ tiefe Rinne angebracht. In dieser Rinne wurde elektrolytisch Platin abgeschieden. Die Probe wurde

⁷ K. HAUFFE, Oxydation von Metallen und Metall-Legierungen. Berlin 1956.

dann bei 900° C mehrere Stunden oxydiert. Während dieser Zeit blieb die *Pt*-Marke stets an der Oberfläche der Probe. In Abb. 9 ist der Versuch schematisch dargestellt.

IV. Diskussion des Mechanismus der Oxydation

Aus den angeführten experimentellen Ergebnissen läßt sich unmittelbar folgendes entnehmen: Bei der Oxydation von *TiN* wird ausschließlich die Rutilphase gebildet. Der Stickstoff entweicht praktisch

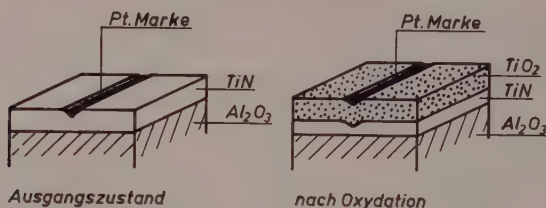


Abb. 9. Markenversuch (schematisch)

quantitativ in die Gasphase. Die Bildung von TiO_2 findet an der Grenzfläche TiO_2 - TiN statt. Durch die Oxydschicht diffundiert daher Sauerstoff in Richtung auf das TiN , Stickstoff in Richtung auf die Gasphase.

Das erste Produkt der Reaktion stellt offenbar die bei 625° C ausschließlich beobachtete graublaue Schicht dar. Die Tatsache, daß eine solche Schicht auch bei höheren Temperaturen unmittelbar auf dem TiN beobachtet wird, stützt die aus dem Markenexperiment gezogene Folgerung, daß die Oxydbildung an der Grenzfläche TiO_2 - TiN stattfindet. Über die Ursache der Blaufärbung des Rutils, die auch bei der Oxydation von Titan beobachtet wird⁸, ist Sicheres nicht bekannt⁷. Die Schicht ist nach den Röntgendiagrammen zwar feinkörnig, besitzt aber die theoretische Dichte des Rutils. Man muß daher für den Transport der Reaktionskomponenten im wesentlichen eine Volumendiffusion annehmen.

Die Diskussion der bei höheren Temperaturen erhaltenen Oxydschichten wird dadurch kompliziert, daß hier verschiedene sekundäre Effekte auftreten, die mit dem Oxydationsvorgang selbst nichts zu tun haben, aber teilweise den weiteren Verlauf desselben beeinflussen. Zunächst werden bei höheren Temperaturen innerhalb relativ kurzer

⁸ P. H. MORTON und W. M. BALDWIN, Trans. ASM 44 (1952) 1004.

Versuchszeiten wesentlich dickere Schichten erhalten. Innere Spannungen können sich dann schwieriger ausgleichen, und es wird zur Bildung von Rissen oder lockeren Stellen kommen. Bei sehr hohen Temperaturen können Rekristallisationsvorgänge einsetzen, die erneut die Struktur der Schicht verändern. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß während des Abkühlens noch Änderungen im Bau der Schicht auftreten können, die durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten bedingt sind; die Untersuchungen über die Struktur der Oxydschicht können daher nur mit dieser Einschränkung zur Interpretation der Oxydationsmessungen verwendet werden.

In dem Temperaturbereich von 625°C — 825°C zeigt die Dichte der Zunderschicht bereits eine beträchtliche Abnahme (von 4,2 auf 3,83). Da aber hier Aussehen und mikroskopische Struktur sowie die Kinetik der Oxydation in diesem Bereich völlig unverändert bleiben, wird man die Dichteabnahme in erster Linie auf den Abkühlungseffekt zurückführen müssen. Zwischen 850°C und 950°C ist die Zunderschicht an der Oberfläche rein weiß. Die Dichte durchläuft bei 925°C ein Minimum. Der gemessene Wert hängt von der Eintauchzeit ab, was unmittelbar auf eine poröse Struktur hindeutet. Kinetisch findet man bei 925°C einen anomalen c -Faktor und bei längerer Oxydationsdauer teilweise Abweichungen von dem linear parabolischen Gesetz. Die Erklärung dieser Erscheinungen ist wohl in einer mechanischen Zerstörung der äußeren Schicht durch die von den Wachstumsvorgängen herrührenden inneren Spannungen zu suchen. Solche Spannungen in Oxydschichten sind schon häufiger diskutiert und in Einzelfällen⁹ gemessen worden (Näheres zu dieser Frage bei JAENICKE³). Für diese Deutung spricht auch die Tatsache, daß die beschriebenen Erscheinungen in erster Linie bei den TiN -Spiralen auftreten, während bei den Al_2O_3 -Plättchen die Unterlage als Stützkörper wirkt, der die Entstehung von größeren Rissen und Poren zunächst verhindert.

Bei Temperaturen oberhalb 950°C ändert die Oberfläche der Zunderschicht nochmals ihr Aussehen; sie wird gelblich weiß und nimmt einen glasigen Charakter an. Die Dichte steigt wieder etwas an, ist aber weiter von der Eintauchzeit abhängig. Die gesamte Schicht zeigt den unter I 1 beschriebenen Aufbau aus drei Zonen. Die c -Faktoren sind bei 975°C normal, bei 1075°C wieder anomal hoch. Die Isothermen der TiN -Spiralen zeigen teilweise bei längerer Oxydationsdauer weiter Ab-

⁹ P. D. DANKOW und P. V. TSCHURAJEW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **73** (1950) 1221.

weichungen vom linear parabolischen Gesetz. Die Geschwindigkeitskonstanten der Al_2O_3 -Plättchen weichen jetzt erheblich von der aus den Messungen bei tieferen Temperaturen berechneten Arrhenius-Geraden ab. Die Ergebnisse der Mikroskopie und Röntgenanalyse zeigen, daß der in diesem Bereich neu hinzukommende Vorgang in einer Rekristallisation und Versinterung der äußeren Zone der Zunderschicht besteht*. Dadurch wird die Dichte wieder etwas erhöht, ohne daß es zu einer Ausheilung der Poren und Risse kommt. Man findet im Gegenteil, daß die Tendenz zur Auflockerung der äußeren Zonen jetzt auch bei den Al_2O_3 -Proben sehr deutlich hervortritt. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß gerade die Rekristallisation mit ihrer deutlichen Texturbildung zusätzliche Spannungen und damit Bildung von Poren und Rissen bewirken kann.

Zusammenfassend ergibt sich etwa folgendes Bild: In der frisch gebildeten Oxydschicht, die bei allen Temperaturen unmittelbar auf dem TiN aufgewachsen ist, haben wir eine reine Volumendiffusion**. Mit zunehmender Schichtdicke zerfällt die äußere Zone der Schicht zu einer porigen Struktur. Die Poren übernehmen einen erheblichen Anteil des Gastransportes, wodurch die Oxydationsgeschwindigkeit gegenüber dem Fall der Volumendiffusion erhöht wird. Diese Erscheinung ist bei den TiN -Spiralen früher und stärker ausgeprägt als bei den Al_2O_3 -Plättchen. Sie erklärt den im ersteren Falle gefundenen anomalen Verlauf der Isothermen. Bei sehr hohen Temperaturen haben wir Rekristallisation und Versinterung der äußeren Zone, die aber nicht zu einer Ausheilung der Poren führen. Bei den Al_2O_3 -Proben stellt sich eine Art „stationärer Zustand“ ein, der eine Beschreibung des Oxydationsverlaufes durch das linear-parabolische Gesetz ermöglicht, wobei aber die Konstanten nicht mehr aus den Messungen bei tieferen Temperaturen zu berechnen sind. Bei den TiN -Spiralen behalten die auflockernden Tendenzen das Übergewicht; das linear parabolische Gesetz gilt teilweise nur am Anfang der Oxydation; bei $1075^\circ C$ hat der c -Faktor wieder einen anomal hohen Wert. Die zunächst auffallende Tatsache, daß die c -Faktoren bei 925° und $1075^\circ C$ zu hoch, dagegen bei $975^\circ C$ normal sind, erklärt sich somit dadurch, daß bei den zuerst genannten Temperaturen die Struktur der Oxydschicht und damit der Verlauf der Oxydation für die beiden Proben-

* Eine Rekristallisation ist in gewissem Ausmaß schon an den bei $875^\circ C$ gebildeten Zunderschichten zu beobachten.

** Die Möglichkeit einer Korngrenzendiffusion wird weiter unten diskutiert.

arten verschieden ist. Der komplexe Charakter des Diffusionsvorganges bei höheren Temperaturen hat zur Folge, daß in diesem Bereich eine Berechnung von Aktivierungsenergien oder ähnlichen Größen kaum noch Sinn hat. Die Abweichung der formal berechneten Werte von der *Arrhenius*-Geraden findet damit ohne weiteres ihre Erklärung.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß eine Diskussion der Einzelheiten des molekularen Mechanismus der TiN -Oxydation nur für das Gebiet der tieferen Temperaturen sinnvoll ist. Da unsere experimentellen Untersuchungen sich nicht unmittelbar auf dieses Problem beziehen, begnügen wir uns mit einigen Bemerkungen.

Zunächst liegt die Frage nahe, ob die Diffusion durch die Rutilschicht eine echte Volumendiffusion darstellt oder bevorzugt entlang den Korngrenzen erfolgt. Obwohl keine experimentellen Ergebnisse vorliegen, die zur Entscheidung der Frage dienen könnten, halten wir die letztere Annahme für unwahrscheinlich. Eine wesentliche Korngrenzendiffusion ist bei Anlaufreaktionen bisher nur in wenigen Fällen und auch dann nur für tiefe Temperaturen nachgewiesen worden³. Mit steigender Temperatur tritt der Unterschied der Aktivierungsenergien mehr und mehr zurück und die Volumenanteile werden maßgeblich. Da wir die theoretische Dichte des Rutils in der Zunderschicht haben, muß der Volumenanteil der Korngrenzen außerordentlich gering sein. Man wird daher annehmen dürfen, daß die Diffusion im wesentlichen über die Eigenfehlstellen des Rutilgitters verläuft. Über die Natur dieser Fehlordnung lassen sich ziemlich sichere Aussagen machen. Aus Leitfähigkeitsmessungen^{10, 11} ergibt sich, daß TiO_2 ein n -Leiter ist. Wir haben also, bezogen auf die stöchiometrische Zusammensetzung, ein Sauerstoffdefizit. Da die Dichte des Rutils mit dem Sauerstoffgehalt abnimmt, muß ein gewisser Teil der O -Gitterplätze im Rutil unbesetzt sein. Die Sauerstoffdiffusion dürfte also im wesentlichen als eine Diffusion über Anionenleerstellen aufzufassen sein. Zu dieser Folgerung führt auch die bei Ti und TiN beobachtete Tatsache, daß die Oxydbildung an der inneren Phasengrenze stattfindet. Die wesentliche Komplikation besteht in unserem Falle darin, daß (im stationären Zustand) durch jeden Querschnitt gleichzeitig mit der Diffusion des Sauerstoffs die halbe Zahl Stickstoff-Ionen in entgegengesetzter Richtung transportiert wird. Man kann vielleicht annehmen, daß auch die

¹⁰ D. H. EARLE, *Physic. Rev.* **61** (1942) 56.

¹¹ K. HAUFFE, H. GRÜNEWALD und R. TRÄNKLER-GREESE, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **56** (1952) 937.

Stickstoffdiffusion über die Anionenleerstellen verläuft. Für die Einzelheiten dieses gekoppelten Mechanismus wie auch für das Problem der stationären Konzentrationsverteilung fehlt uns jedoch vorläufig jeder Anhaltspunkt. Unter diesen Umständen hat es kaum Sinn, den experimentell gefundenen Wert der Aktivierungsenergie für das parabolische Glied ($E_p = 46400$ cal/mol) im Hinblick auf Elementarprozesse zu diskutieren. Dagegen ist der Vergleich mit den Werten, die bei der Oxydation von Ti gefunden wurden, nicht ohne Interesse. Allerdings liegen hier die Verhältnisse insofern anders, als Diffusion des Sauerstoffs in das Metall und Auftreten verschiedener Phasen in der Zunderschicht eine Rolle spielen (Näheres bei HAUFFE⁷). Diese Effekte fallen indessen erst oberhalb 800°C bei längerer Versuchsdauer ins Gewicht. In dem Temperaturbereich von 650°C – 800°C gilt nach übereinstimmenden Ergebnissen verschiedener Autoren^{12–15} das parabolische Gesetz; die Zunderschicht ist nach den Beschreibungen völlig identisch mit der von uns bei TiN beobachteten. RICHARDSON und GRANT¹³ berechnen aus ihren Messungen zwischen 700° und 1000°C (Versuchszeiten 25–150 Minuten) eine Aktivierungsenergie von 47400 cal/mol. SIMNAD, SPILNERS und KATZ¹⁴ verwendeten mit Sauerstoff gesättigtes Titan und fanden $E_p = 50000$ cal/mol. Von JENKINS¹⁵ wurde $E_p = 44000$ cal/mol erhalten. Der für die Oxydation von TiN aus unseren Messungen berechnete Wert stimmt mit diesen Ergebnissen sehr gut überein. Es erscheint daher der Schluß gerechtfertigt, daß der Diffusionsmechanismus in beiden Fällen sich nicht wesentlich unterscheidet. Insbesondere scheint die zusätzliche Diffusion des Stickstoffs die Aktivierungsenergie E_p und insoweit auch die Kinetik der Oxydation nicht merklich zu beeinflussen. Darüber hinaus zeigt ein Vergleich der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls gute Übereinstimmung (Tab. 6).

Wenn auch vielleicht die Werte für TiN systematisch etwas höher liegen, so ist doch ein erheblicher Einfluß der Stickstoffdiffusion auf den temperaturunabhängigen Faktor der Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls auszuschließen.

Für die lineare Geschwindigkeitskonstante ist die Beobachtung aufschlußreich, daß dieselbe auch bei 975°C noch sehr genau auf die

¹² H. PFEIFFER und K. HAUFFE, Z. Metallkunde **43** (1952) 364.

¹³ L. S. RICHARDSON und N. J. GRANT, J. Metals **6** (1954) 69.

¹⁴ M. SIMNAD, A. SPILNERS und O. KATZ, J. Metals **7** (1955) 645.

¹⁵ A. E. JENKINS, J. Inst. Metals **84** (1955) 1.

Arrheniusgerade fällt (vgl. ¹. Abb. 8). Da in diesem Temperaturbereich die äußere Grenzfläche bereits erhebliche Strukturänderungen erleidet, während die innere unverändert bleibt, kann dieses Ergebnis nur durch die Annahme erklärt werden, daß die entsprechende Phasengrenzreaktion an der inneren Grenzfläche abläuft. Es ist danach anzunehmen, daß diese Phasengrenzreaktion in dem Austausch von Stickstoff

Tabelle 6. Parabolische Konstanten der Oxydation des Titans und des Titanitrids.

a) Proben sauerstofffrei, b) Proben sauerstoffsättigt.

$T, ^\circ\text{C}$	k_p Titan ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)				k_p TiN ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)
	RICHARDSON und GRANT ¹³	SIMNAD ¹⁴ , SPILNERS u. KATZ (a)	SIMNAD ¹⁴ , SPILNERS u. KATZ (b)	JENKINS ¹⁵	
625					$6,44 \cdot 10^{-13}$
650				$8,95 \cdot 10^{-13}$	
675					$3,29 \cdot 10^{-12}$
700	$2,36 \cdot 10^{-12}$			$2,98 \cdot 10^{-12}$	
725					$1,34 \cdot 10^{-11}$
750				$8,34 \cdot 10^{-12}$	
775					$5,08 \cdot 10^{-11}$
800	$3,18 \cdot 10^{-11}$	$1,43 \cdot 10^{-11}$	$5,72 \cdot 10^{-11}$	$2,50 \cdot 10^{-11}$	
825					$1,61 \cdot 10^{-10}$
850				$5,00 \cdot 10^{-11}$	
875					$4,74 \cdot 10^{-10}$
900	$1,82 \cdot 10^{-10}$	$2,14 \cdot 10^{-10}$	$2,50 \cdot 10^{-10}$	$1,79 \cdot 10^{-10}$	$7,87 \cdot 10^{-10}$
925					$1,33 \cdot 10^{-9}$
950				$3,22 \cdot 10^{-10}$	
975					$3,20 \cdot 10^{-9}$
1000	$8,84 \cdot 10^{-10}$	$2,02 \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-9}$		
1075					$1,64 \cdot 10^{-8}$
1100		$8,59 \cdot 10^{-9}$	$4,29 \cdot 10^{-9}$		
1200		$4,05 \cdot 10^{-8}$	$1,79 \cdot 10^{-8}$		

gegen Sauerstoff und dem Umbau des kubischen TiN -Gitters in das tetragonale Rutilgitter besteht. Über die Einzelheiten dieses Prozesses ist nichts bekannt. Da auch keine Daten über vergleichbare Reaktionen vorliegen, ist eine Diskussion des von uns gefundenen Wertes der Aktivierungsenergie $E_i = 24500 \text{ cal/mol}$ vorläufig nicht möglich.

ARKHAROW und LUSCHKIN¹⁶ fanden, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Titan ab 900°C mit steigender Temperatur in Luft

¹⁶ V. J. ARKHAROW und G. P. LUSCHKIN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83 (1952) 837.

erheblich rascher zunimmt als in reiner O_2 -Atmosphäre. Die röntgenographische Untersuchung von oberhalb $1000^\circ C$ an Luft erhaltenen Oxydschichten ergab gegenüber den durch Oxydation in O_2 entstandenen Schichten eine Vergrößerung der Gitterkonstanten a um $0,003 \text{ \AA}$, eine Verkleinerung der Konstanten c um $0,002 \text{ \AA}$. Ähnliche Änderungen werden beobachtet, wenn reiner Rutil bei $1100^\circ C$ in Stickstoff geglüht wurde. Die Autoren erklären daher ihre Ergebnisse durch die Annahme, daß bei der Oxydation an Luft Stickstoff in das Rutilgitter eingebaut wird. Dadurch wird sowohl die Änderung der Gitterkonstanten wie auch (über eine Zunahme der Leerstellenkonzentration) die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit verständlich. Es ist denkbar, daß dieser Effekt die Erklärung für unsere Oxydationsversuche unter vermindertem O_2 -Druck¹ liefert. Dabei wird in reinem O_2 eine erhebliche Herabsetzung der Oxydationsgeschwindigkeit beobachtet, während ein Gemisch mit den Partialdrucken $N_2:O_2 = 10:1$ praktisch die gleiche Geschwindigkeit ergibt wie reiner Sauerstoff von demselben Gesamtdruck (760 mm Hg). Im letzteren Falle würde der Einfluß des verminderten O_2 -Partialdruckes durch den „Stickstoffeffekt“ gerade kompensiert. Bei den unter reinem O_2 durchgeführten Versuchen kann Stickstoff nur aus dem TiN in die Zunderschicht gelangen. Eine gewisse Löslichkeit von Stickstoff in Rutil muß in diesem Zusammenhang schon deshalb angenommen werden, weil sonst die Diffusion des Stickstoffs durch die Zunderschicht nicht zu erklären wäre. Unsere Messungen der Gitterkonstanten ergeben jedoch keine systematische Abweichung von den Rutilstandardwerten, die im Sinne von ARKHAROW und LUSCHKIN gedeutet werden könnten. Die stationäre Stickstoffkonzentration in der Zunderschicht muß also jedenfalls unterhalb der röntgenographischen Nachweisgrenze liegen. Auch die aus dem Vergleich mit der Ti -Oxydation sich ergebende Folgerung, daß der Stickstoff die von der Diffusion gesteuerte Kinetik nicht merklich beeinflusst, spricht für eine extrem niedrige stationäre Konzentration. Das Ergebnis der z' -Messung (Abschnitt II 1c) dürfte daher so zu interpretieren sein, daß die Zunderschicht einen sehr geringen Stickstoffgehalt besitzt, aber praktisch die Gültigkeit der Reaktionsgleichung (II) angenommen werden kann.

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main

Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol

Teil II: System Fluorenonperoxyd-Styrol, Dunkelreaktion

Von

KURT UEBERREITER und WOLFGANG RABEL

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8. 7. 57)

Zusammenfassung

Styrol wird thermisch zwischen 30 und 70° C unter Zusatz von Fluorenonperoxyd polymerisiert. Es werden Bruttogeschwindigkeiten und mittlere Polymerisationsgrade bei verschiedenen Peroxydkonzentrationen gemessen und kinetische Konstanten errechnet. Die Bruttogeschwindigkeit nimmt schon bei kleinen Umsätzen stark ab. Trotz der dadurch bedingten Komplikationen liegen die erhaltenen Werte für k_a/k_w^2 innerhalb der Fehlerbreite der Messungen anderer Autoren.

I. Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde der Einfluß eines Sensibilisators auf die mit Benzoylperoxyd beschleunigte Photopolymerisation von Styrol untersucht. Es sollte u. a. festgestellt werden, ob die vom Sensibilisator aufgenommene Energie auf das Peroxyd übertragen werden kann und sich so eine erhöhte Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds und damit auch eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit ergibt. Wie die Messungen zeigten, tritt eine solche Energieübertragung beim System Benzoylperoxyd-Neutralrot nicht ein. Die Polymerisationsgeschwindigkeit setzt sich additiv aus den Beiträgen der rein sensibilisierten und der katalysierten Reaktion zusammen.

Dieses Ergebnis muß natürlich nicht für alle Kombinationen von Peroxyd und Farbstoff zutreffen. Ist beispielsweise das Peroxyd chemisch an die Farbstoffkomponente gebunden, so sollte eine Übertragung der absorbierten Lichtenergie auf die Peroxydgruppe möglich sein. Besonders interessant erschien in diesem Zusammenhang das

¹ K. UEBERREITER und G. SORGE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 795.

Problem der Energiefortleitung über eine innermolekulare Wasserstoffbrücke. Als geeignete Versuchssubstanz bot sich hierfür das gelbe Fluorennonperoxyd an, in dem die farbige Komponente nur locker durch Wasserstoffbrückenbindung mit der Peroxydgruppe verknüpft ist.

Da zur vollständigen kinetischen Analyse der Photopolymerisation auch der Verlauf der Dunkelreaktion bekannt sein muß, wird zunächst die thermische Polymerisation von Styrol mit Fluorennonperoxyd beschrieben.

II. Experimentelles

Das zur Untersuchung gelangende Fluorennonperoxyd wurde nach der Vorschrift von WITTIG und PIEPER² aus Fluorennon und ätherischer Wasserstoffperoxydlösung hergestellt. Für die von CRIGEE, SCHNORRENBURG und BECKE in ihrer ausführlichen chemischen Untersuchung³ angenommene Molekülstruktur — einem Komplex aus einem 9,9-Bishydroperoxyfluorennon und zwei Molekülen Fluorennon — ergaben Infrarotaufnahmen eine weitere Bestätigung. Das mit einem Leitz-Spektrographen aufgenommene IR-Spektrum (Abb. 1) zeigt beim Vergleich mit dem Fluorennonpektrum eine neue Bande bei $2,90\ \mu$ (OH-Valenzschwingung), die auch bei anderen Hydroperoxyden festgestellt wurde⁴.

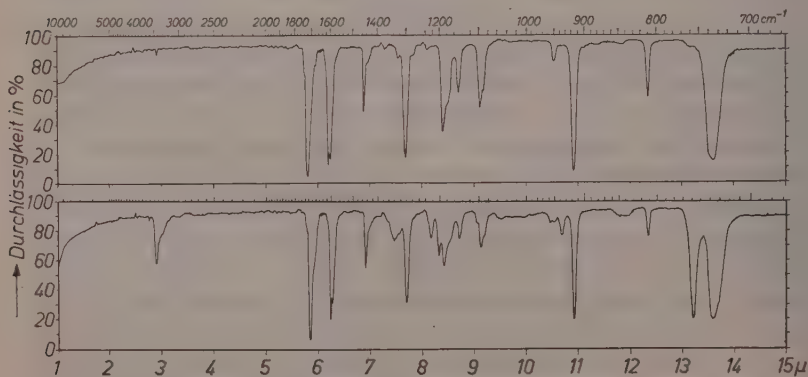


Abb. 1. Infrarotspektrum von Fluorennon und Fluorennonperoxyd, gelöst in Benzol, 0,0184 g/ml. Schichtdicke 0,4 mm

² G. WITTIG und G. PIEPER, Ber. **73** (1940) 295.

³ R. CRIGEE, W. SCHNORRENBURG und J. BECKE, Ann. **565** (1949) 7.

⁴ O. D. SHREVE, M. R. HEETHER, H. B. KNIGHT und D. SWERN, Anal. Chem. **23** (1951) 282.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde dilatometrisch gemessen^{5, 6}. Die Dilatometer bestanden aus etwa 4 ml fassenden Glasgefäßen, die mit Hilfe eines gut passenden Schliffes auf die KPG-Meßkapillare aufgesetzt werden konnten. Unmittelbar oberhalb des Schliffes waren die Gefäße mit einer Einschnürung versehen, um die Grenzfläche zwischen dem peroxydhaltigen Styrol und dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber möglichst gering zu halten.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung des für die kinetischen Untersuchungen verwendeten Styrols gelegt. Der Stabilisator wurde durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde das Styrol einmal im Vakuum destilliert und danach anpolymerisiert. Unmittelbar vor den Messungen wurde dann das benötigte Styrol in reiner Form durch erneute Vakuumdestillation im Stickstoffstrom erhalten.

Das Destillat wurde sofort zur Herstellung der Peroxydlösung benutzt. In den meisten Fällen wurde eine Stammlösung bekannter Konzentration hergestellt, die entweder im Meßkölbchen oder in den Dilatometergefäßen selbst weiter verdünnt wurde. Sofort nach dem Wägen wurde das gefüllte Gefäß in flüssige Luft getaucht und die Lösung eingefroren. Die Füllung des noch freien Volumens mit Quecksilber erfolgte im Hochvakuum⁶.

Die Dilatometer wurden dann in einen Aluminiumblockthermostaten eingebracht, der die gewünschte Temperatur auf $\pm 0.05^\circ\text{C}$ konstant hielt. Dieser Zeitpunkt wurde als Reaktionsanfang betrachtet, der nach dem Wärmeausgleich erreichte Höchststand des Quecksilbermeniskus in der Meßkapillare als Anfangswert. Zur Berechnung des Styrolumsatzes aus der Höhendifferenz Δh des Quecksilbermeniskus diente die von G. V. SCHULZ und HARBORTH⁵ aufgestellte Gleichung:

$$U = \frac{Q \cdot \Delta h}{E(V_a - V_e)} = 1 - \frac{[M]}{[M_0]}$$

U = relativer Styrolumsatz, E = Einwaage an Reaktionslösung, V_a = Spez. Volumen der Reaktionslösung zu Beginn, V_e = Spez. Volumen bei einem angenommenen Umsatz von 100%, berechnet nach (7):

$$V_e = \left\{ 5,50 \cdot 10^{-4} + \frac{339 \cdot 10^{-4}}{M} \right\} \cdot T + 0,7674,$$

M = Molekulargewicht des entstandenen Polymerisats, T = Reaktions-temperatur.

⁵ G. V. SCHULZ und G. HARBORTH, Angew. Chem. 59 (1947) 90.

⁶ K. UEBERREITER und G. KANIG, Glas- und Hochvakuumtechnik 2 (1953) 218.

Alle Konzentrationen und Reaktionskonstanten sind auf Mol, kg und s bezogen.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts des Polymerisats wurde der Inhalt der Dilatometer nach Beendigung der Messung in wenig Benzol gelöst und unter starkem Rühren in Methanol eingegossen. Das Polystyrol wurde einmal umgefällt und dann bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 60° C getrocknet.

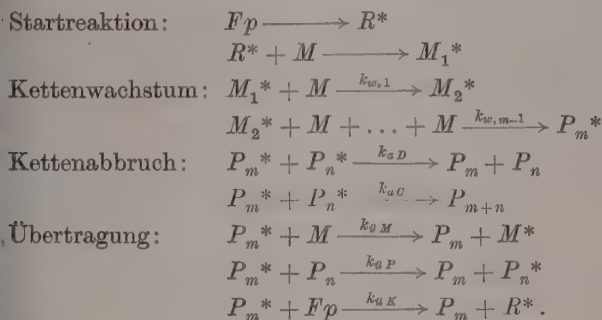
Tabelle 1. Zusammenstellung der experimentellen Daten

No.	Temp. ° C	$[Fp_0] \cdot 10^3$ Mol · kg ⁻¹	$v_{Br,o} \cdot 10^6$ Mol/kg · s	$\bar{v}_{Br} \cdot 10^6$ Mol/kg · s	$\frac{1}{\bar{P}} \cdot 10^4$
1	30,8	0,44	1,89	0,52	0,65
2		2,44	5,07	1,24	1,70
3		9,63	8,48	4,08	10,55
4		16,90	10,63	5,96	13,62
5		28,96	11,71	8,96	24,74
6	40,0	0,047	1,78	0,43	0,35
7		0,273	3,57	0,90	0,92
8		0,872	6,51	1,48	1,33
9		1,76	8,97	2,58	2,49
10		2,49	11,66	3,27	3,35
11		4,21	12,83	4,75	5,03
12		5,39	14,61	5,64	5,95
13		8,35	16,33	6,99	8,50
14		0,078	4,60	1,16	0,98
15		0,335	9,21	1,64	1,18
16	50,2	1,27	17,12	3,33	2,03
17		2,44	22,75	6,05	2,90
18		4,96	31,06	10,02	6,05
19		7,37	37,92	13,82	8,54
20		9,80	42,83	16,15	10,60
21		14,09	49,11	18,27	14,59
22		19,10	56,47	34,43	36,50
23		22,60	60,00	36,71	41,20
24		0,044	12,15	5,63	1,57
25		0,162	20,85	6,80	1,62
26	70,1	0,346	31,64	7,96	1,93
27		0,843	51,64	11,40	2,24
28		1,34	59,86	14,04	2,58
29		1,89	76,61	27,84	4,76
30		2,83	97,19	33,66	5,71
31		5,24	126,5	46,95	8,83

Die viskosimetrische Molgewichtsbestimmung erfolgte in einem Freiflußviskosimeter nach UMSTÄTTER⁸ in benzolischer Lösung. Das Zahlenmittel des Molgewichts wurde nach PEPPER⁹ aus $[\eta]$ und dieses aus η_{rel} nach TINGEY¹⁰ berechnet.

III. Formale Grundlagen

Die Polymerisation von Vinylverbindungen kann, wie viele Untersuchungen gezeigt haben, durch freie Radikale angeregt werden, die entweder direkt aus dem Monomeren bei Zufuhr von Wärme- oder Lichtenergie bzw. indirekt über den Umweg eines Sensibilisators, oder beim optisch bzw. thermisch bewirkten Zerfall gewisser Substanzen entstehen, unter denen die organischen Peroxyde eine bevorzugte Stellung einnehmen. Unabhängig vom Mechanismus der Radikalbildung kann die Polymerisation eines Monomeren durch das folgende, allgemeine Reaktionsschema beschrieben werden:



Darin bedeuten:

M = Monomeres (Styrol)

Fp = Fluorenonperoxyd

R^* = ein durch Zerfall von Fp entstandenes Radikal

P_m^* = (aktives) Polymeres vom Polymerisationsgrad m

k = Geschwindigkeitskonstanten mit den die Elementarreaktionen kennzeichnenden Indices: w, m = Wachstumsreaktion des aktiven Polymeren P_m^* , aD = Abbruch durch Disproportionierung, aC = Abbruch durch Kombination, aM = Übertragung auf das Monomere, usw.

⁷ K. UEBERREITER und G. KANIG, Z. Naturforsch. 6a (1951) 551.

⁸ H. UMSTÄTTER, Kolloid-Z. 102 (1943) 232.

⁹ D. C. PEPPER, J. Polymer Sci. 7 (1951) 347.

¹⁰ H. C. TINGEY, unveröffentlicht aus R. H. EWART, „Advances in Colloid Science“, II, New York 1946.

Die elementare quantitative Behandlung dieses Schemas wird durch einige, praktisch immer erfüllbare Voraussetzungen sehr vereinfacht. Es sind zu nennen: 1. Einstellung eines quasistationären Gleichgewichts kurz nach Reaktionsbeginn, 2. Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Molekülgröße, 3. Bildung von Polymermolekülen mit einem Polymerisationsgrad, der groß gegen eins ist, 4. geringer Umsatz, um die Reaktion nicht durch zusätzliche Effekte (Geleffekt) zu beeinflussen.

Unter diesen Voraussetzungen kann man nach den bekannten kinetischen Methoden die Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen und den experimentell gemessenen Bruttogeschwindigkeiten, Konzentrationen, Lichtintensitäten und Polymerisationsgraden leicht ableiten.

Im stationären Gleichgewicht muß die Abbruchgeschwindigkeit gleich der Startgeschwindigkeit sein, die sich aus den Geschwindigkeiten der rein thermischen und der katalysierten Startreaktion zusammensetzt. Dabei wird jedoch die rein thermische Reaktion bei Gegenwart eines peroxydischen Beschleunigers wegen ihres geringen Ausmaßes vernachlässigt. Setzt man die Startgeschwindigkeit des Peroxyds:

$$v_s = k_s \cdot [Fp], \quad (1)$$

so erhält man mit der Bedingung für das stationäre Gleichgewicht:

$$v_s = v_a = 2 \cdot k_a \cdot [P^*]^2 \quad (2)$$

und der angenähert erfüllten Beziehung:

$$v_{Br} = -\frac{d[M]}{dt} \cong v_w = k_w \cdot [P^*] \cdot [M] \quad (3)$$

einen Ausdruck für die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation:

$$v_{Br} = \frac{k_w \cdot k_s^{1/2}}{(2 \cdot k_a)^{1/2}} \cdot [M] \cdot [Fp]^{1/2} = k_{Br} \cdot [M] \cdot [Fp]^{1/2}. \quad (4)$$

Dabei wird angenommen, daß der Kettenabbruch vorwiegend durch Kombination ($k_{aC} = k_a$) erfolgt, was durch die Experimente von BEVINGTON und Mitarbeitern¹¹ mit radioaktiv markierten Beschleunigern wenigstens für das Styrol zutrifft.

Für die Startkonstante ergibt sich aus Gl. (4):

$$k_s = 2 \cdot k_{Br}^2 \cdot k_a / k_w^2. \quad (5)$$

¹¹ J. C. BEVINGTON, H. W. MELVILLE und R. P. TAYLOR, J. Polymer Sci. **14** (1954) 463.

Das reziproke Zahlenmittel des Polymerisationsgrades ist unter Berücksichtigung aller im Reaktionsschema angeführten Reaktionen nach TOBOLSKY¹²:

$$1/\bar{P} = \frac{k_{uM}}{k_w} + \frac{k_{uP}}{k_w} \cdot \frac{[P]}{[M]} + \frac{k_a}{k_w^2} \cdot v_{Br} + \frac{k_{uR}}{k_w k_{Br}^2} \cdot [M]^3 \cdot v_{Br}^2 \quad (6)$$

G. V. SCHULZ und Mitarbeiter¹³ geben für die Übertragungsreaktion auf das Polymere den Wert $k_{uP}/k_w = 1,6 \cdot 10^{-3}$ (für 80° C) an. Arbeitet man nur bis zu geringen Umsätzen von etwa 10 %, so kann man den zweiten Summanden in Gl. (6) vernachlässigen.

Ändert sich die Bruttogeschwindigkeit während der Reaktion wesentlich, so verändert sich nach Gl. (6) auch der mittlere Polymerisationsgrad. Der experimentell bestimmte Wert stellt dann eigentlich einen zeitlichen Mittelwert über alle \bar{P} dar, und es ist daher sinnvoll, bei Auswertung der Gl. (6) auch die entsprechenden zeitlichen Mittelwerte von v_{Br} zu verwenden.

Aus der experimentellen Bestimmung von v_{Br} bei verschiedenen Peroxydkonzentrationen und der Polymerisationsgrade lassen sich außer k_s nur die folgenden Quotienten aus den Elementarkonstanten berechnen: k_{uM}/k_w , k_{uR}/k_w und k_a/k_w^2 . Um die Konstanten selbst zu erhalten, muß eine weitere experimentelle Größe bekannt sein¹⁴, z. B. die mittlere Lebensdauer τ der Radikale. Es gilt folgende Definition:

$$v_s = \frac{[P^*]}{\tau} \quad (7)$$

aus der mit Gl. (2) und Gl. (3) folgt:

$$\tau = \frac{k_w \cdot [M]}{2 \cdot k_a \cdot v_{Br}} \quad (8)$$

Nähere Einzelheiten über die mit der Meßmethodik verbundene Theorie bringt der Teil III dieser Arbeit¹⁵.

IV. Ergebnisse

1. Polymerisationsgeschwindigkeit

Die experimentelle Prüfung des aufgestellten Reaktionsschemas wurde dilatometrisch bei vier Temperaturen im Bereich von 30—70° C und Peroxydkonzentrationen von $0,04 \cdot 10^{-3}$ bis $29 \cdot 10^{-3}$ Mol/kg und

¹² A. V. TOBOLSKY und B. BAYSAL, J. Polymer Sci. **11** (1953) 471.

¹³ G. V. SCHULZ, G. HENRICI und S. OLIVÉ, J. Polymer Sci. **17** (1955) 45.

¹⁴ L. KÜCHLER, „Polymerisationskinetik“, Berlin 1951.

¹⁵ K. UEBERREITER und G. SORGE, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957).

bis zu einem Styrolumsatz von ungefähr 10 % durchgeführt. Trägt man den Quotienten $[M]/[M_0]$ gegen die Reaktionszeit auf, so ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant ist, sondern sofort nach Reaktionsbeginn mehr oder weniger stark absinkt. Die Abb. 2 zeigt diesen Befund in typischer Weise. Bei kleinen Umsätzen sollte v_{Br} nur von $[Fp]^{1/2}$ abhängen [Gl. (4)], so daß die Verlangsamung der

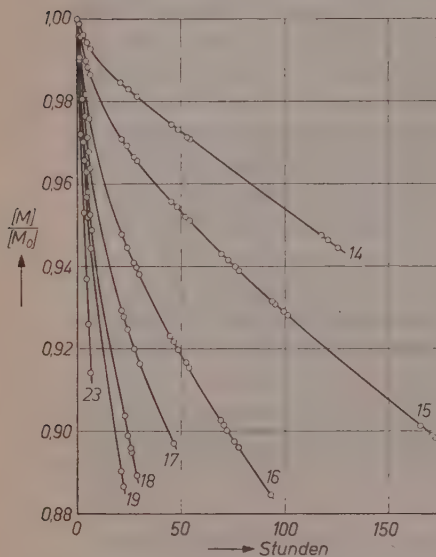


Abb. 2. Umsatzkurven der mit Fluorennonperoxyd beschleunigten Polymerisation. 50,2° C, No. 14 bis 23 in Tab. 1

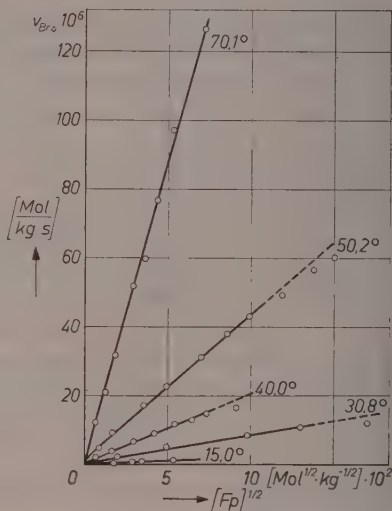


Abb. 3. Bruttogeschwindigkeiten am Reaktionsanfang als Funktion von $[Fp]^{1/2}$

Polymerisation auf einer sehr schnellen Zersetzung des Fluorennonperoxyds beruhen könnte.

Die Aufklärung dieser Erscheinung kann daher ohne eine genauere Kenntnis der Kinetik des Peroxydzerfalls nicht erfolgen, der zum Gegenstand einer weiteren Untersuchung gemacht wurde¹⁶.

Die Möglichkeit einer Beeinflussung der Polymerisation durch Zersetzungsprodukte des Peroxyds konnte in Kontrollversuchen weitgehend ausgeschlossen werden. Es wurden Polymerisationen unter

¹⁶ K. UEBERREITER und W. RABEL, erscheint demnächst.

Zusatz von Fluorenon und Phenylglykol durchgeführt, die mit Sicherheit beim Zerfall von Fluorenonperoxyd in Styrol entstehen werden. Beide Zusätze hatten jedoch nur einen geringfügigen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, obwohl in den Kontrollversuchen relativ große Mengen zugesetzt wurden.

Wenn die oben geäußerte Ansicht über den schnellen Zerfall des Peroxyds in Styrol zutrifft, ist zunächst die wirksame Fp -Konzentration zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Reaktion unbekannt. Lediglich am Reaktionsanfang ist die genaue Peroxydkonzentration durch die Einwaage gegeben, so daß sich alle Betrachtungen auf den Reaktionsanfang beziehen müssen.

Entnimmt man aus den Umsatzkurven die Anfangsgeschwindigkeiten ($v_{Br,0}$) durch Anlegen der Grenztangenten zur Zeit $t = 0$ und trägt die so erhaltenen Werte von $v_{Br,0}$ gegen $[Fp]^{1/2}$ auf, so ergeben sich die Geraden der Abb. 3. Damit ist Gl. (4) bestätigt worden, gleichzeitig aber auch der Ansatz der Gl. (1). Die Startgeschwindigkeit am Reaktionsanfang ist der Peroxydkonzentration direkt proportional.

Die Temperaturfunktion der aus Abb. 3 abgelesenen Bruttokonstanten $k_{Br,0}$ lautet:

$$k_{Br,0} = 9,42 \cdot 10^6 \cdot \exp(-16,78 \text{ kcal}/RT). \quad (9)$$

2. Polymerisationsgrade

Zur Berechnung der Reaktionskonstanten muß die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Bruttogeschwindigkeit untersucht werden. Wegen der starken Änderung von v_{Br} im Verlauf der Reaktion werden in Gl. (6) die mittleren Bruttogeschwindigkeiten eingesetzt, die durch graphische Integration der v_{Br} -Zeit-Kurven über die gesamte Reaktionszeit erhalten werden.

Gl. (6) lautet jetzt also:

$$1/\bar{P} = \frac{k_{aM}}{k_w} + \frac{k_a}{k_w^2 \cdot [\bar{M}]^2} \cdot \bar{v}_{Br} + \frac{k_{aK}}{k_w k_{Br}^2 [\bar{M}]^3} \cdot \bar{v}_{Br}^2. \quad (10)$$

Abb. 4 zeigt die Beziehung zwischen den gemessenen Polymerisationsgraden und \bar{v}_{Br} . Die ausgeprägte Krümmung der Kurven beruht nach Aussage der Gl. (10) auf der Übertragungsreaktion der Radikale auf das Peroxyd.

Die Ordinatenabschnitte der Kurven liefern für die vier Temperaturen die Quotienten k_{aM}/k_w (Tab. 2).

Um die beiden anderen Geschwindigkeitskoeffizienten zu ermitteln, wird der Quotient $(1/\bar{P} - k_{aM}/k_w)/v_{Br}$ gegen \bar{v}_{Br} aufgetragen. Abb. 5 zeigt die so erhaltenen Geraden, aus denen die Werte der Tab. 2 berechnet worden sind.

Die Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der k_a/k_w^2 -Werte mit der von TOBOLSKY und BAYSAL¹² aus einer Reihe von Literaturwerten zusammengestellten Funktion:

$$k_a/k_w^2 = 6,10 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(12,61 \text{ kcal}/RT) \quad (11)$$

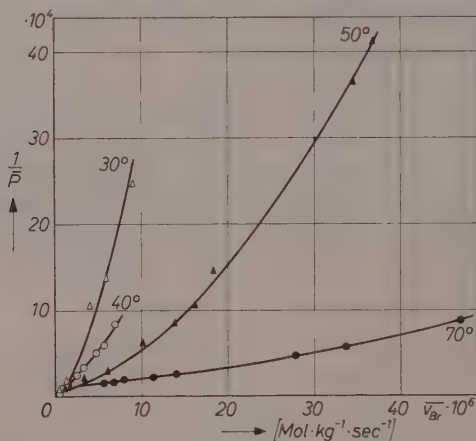


Abb. 4. Reziproke Polymerisationsgrade als Funktion von \bar{v}_{Br}

ist befriedigend, wie Abb. 6 zeigt. Daher wird diese Funktion zur Berechnung der Startkonstanten nach Gl. (5) benutzt. Mit Gl. (9) gilt dann für den Reaktionsanfang:

$$k_{s,o} = 2 \cdot k_{Br,o}^2 \cdot \frac{k_a}{k_w^2} = 1,08 \cdot 10^9 \cdot \exp(-20,95 \text{ kcal}/RT). \quad (12)$$

Tabelle 2. Kinetische Konstanten

Temp. ° C	$\frac{k_{aM}}{k_w} \cdot 10^4$	$\frac{k_a}{k_w^2}$	$\frac{k_{aK}}{k_w}$
30,8	0,1	6085	2,8
40,0	0,2	5350	8,1
50,2	0,8	1940	8,5
70,1	1,1	710	11,2

Ob dieser Wert* für die Startkonstante auch für den weiteren Reaktionsverlauf Gültigkeit hat, kann zunächst nicht entschieden werden. Das gleiche gilt für die in Tab. 2 angeführten Zahlenwerte k_{aK}/k_w , die außergewöhnlich groß sind. Sie zeigen eine sehr intensive Reaktion zwischen den Lösungsmittel- bzw. Polymerradikalen und den Peroxydmolekülen an. Man kann daher annehmen, daß der induzierte Anteil der Peroxydzersetzung sehr ausgeprägt sein wird.

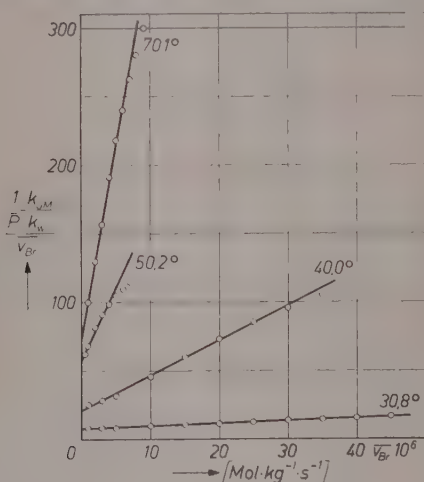


Abb. 5. Zur Berechnung von k_a/k_w^2 und k_{aK}/k_w

Zum gleichen Ergebnis kommt man bei der Betrachtung der auffallend niedrigen Aktivierungsenergie E_s der Startreaktion. Da E_s mindestens so groß wie die Aktivierungsenergie des Peroxydzfalls sein sollte, muß diese ebenfalls in der Nähe von 21 kcal/Mol liegen. Aus Untersuchungen von CASS¹⁸ ist zu entnehmen, daß z. B. die Aktivierungsenergie des Benzoylperoxydzfalls deutlich vom verwendeten Lösungsmittel abhängt. Reaktionsträge Lösungsmittel, in denen hauptsächlich ein monomolekularer Zerfall des Peroxyds erfolgt, liefern eine

* Neuere Messungen von TOBOLSKY und OFFENBACH¹⁷ ergaben eine etwas abweichende Temperaturfunktion: $k_a/k_w^2 = 5,68 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(12,46 \text{ kcal}/RT)$. Für $k_{s,o}$ erhält man dann:

$$k_{s,o} = 1,01 \cdot 10^9 \cdot \exp(-21,10 \text{ kcal}/RT).$$

¹⁷ A. V. TOBOLSKY und J. OFFENBACH, J. Polymer Sci. **16** (1955) 311.

Aktivierungsenergie von 28 bis 31 kcal/Mol. Andererseits gibt es Lösungsmittel, in denen eine kleinere Aktivierungsenergie gefunden wird, z. B. Diäthyläther mit 24,3 kcal/Mol. Diese Herabsetzung der Aktivierungsenergie erklärt sich durch ein stärkeres Hervortreten des unter Mitwirkung des Lösungsmittels erfolgenden induzierten Peroxyzerfalls.

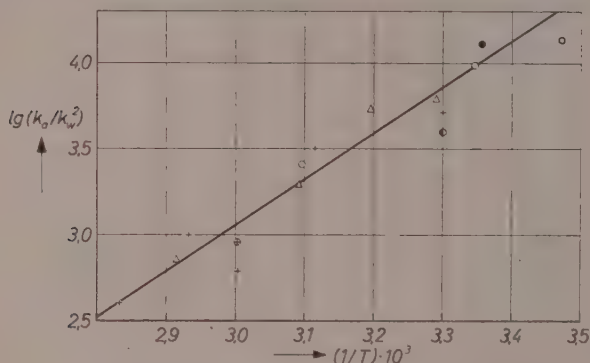


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit von k_a/k_w^2 ,

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| ● BURNETT ¹⁹ , | ● UEBERREITER ¹ , |
| ○ MATHESON ²⁰ , | ▲ diese Arbeit, |
| ● UEBERREITER ¹⁵ , | andere Punkte nach |
| | TOBOLSKY ¹² |

In solchen Fällen wird eine scheinbare Aktivierungsenergie bestimmt, die sich aus den Beträgen für monomolekulare Spaltung, Wachstum- und Abbruchreaktion der induzierten Kettenreaktion zusammensetzt, und die kleiner ist als die wirkliche Aktivierungsenergie des spontanen Zerfalls.

Nähere Einzelheiten über die Kinetik des Peroxyzerfalls sollen in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt werden.

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

¹⁸ W. E. CASS, J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 1976.

¹⁹ G. M. BURNETT, Trans. Faraday Soc. **46** (1950) 772.

²⁰ M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILAQUA und E. J. HART, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 1700.

Kurze Mitteilung

A Note Regarding the Spectrum of V^{3+} Complexes in Octahedral Fields

With 1 figure

(Received 27. 7. 57)

Abstract

We have observed three relatively strong absorption bands in single crystals of Al_2O_3 containing small amounts of V^{3+} at 17,400, 25,200, and 34,500 cm^{-1} . These lines arise from the transitions: ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ and ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$. These lines can be accounted for with $Dq = 1870 \text{ cm}^{-1}$ and the $E(P)$ the energy level of the P state above the F state at 9200 cm^{-1} . The assignment of the second band by HARTMANN and FURLANI as due to primarily the ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ transition is, therefore, proved to be wrong. On the other hand the observation of the third band shows that the transition probability to the ${}^3A_{2g}$ level is not negligible. This contradicts the theoretical considerations of BALLHAUSEN.

HARTMANN and FURLANI have recently published absorption spectra of V^{3+} solutions and the interpretation of these spectra in this journal¹. They report two absorption bands for $[V(H_2O)_6]^{3+}$ at about 16,250 and 24,200 cm^{-1} . The last band is slightly asymmetrical, and they interpret this band to arise from two transitions at 23,300 ($E_{\text{max}} = 6.10$) and 25,500 cm^{-1} ($E_{\text{max}} = 12.0$). According to these authors this double band is caused by the transitions from the ground state Stark level ${}^3T_{1g}(F)$ to the ${}^3T_{1g}(P)$ and ${}^3A_{2g}(F)$. This interpretation of the spectrum was challenged by BALLHAUSEN², who assigned the strong transition as arising to the ${}^3T_{1g}(F)$ state. According to him the transition to the ${}^3A_{2g}$ level would fall as high as 36,000 cm^{-1} and would not be observed, as the transition probability for a two electron jump is very small. HARTMANN in a following note³ defends his assignment.

¹ H. HARTMANN and C. FURLANI, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 162.

² C. J. BALLHAUSEN, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 205.

³ H. HARTMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 209.

In the course of a systematic investigation of the paramagnetic resonance and optical spectra of the iron group in single crystals of octahedral^{4, 5, 6, 7, 8, 9} and hexagonal¹⁰ symmetries, we have also observed the spectrum of V^{3+} in Al_2O_3 . We feel that our experimental data settle the dispute unambiguously in favour of BALLHAUSEN at least for V^{3+} in Al_2O_3 and by inference for all the other spectra of V^{3+} so far investigated.

We have observed strong and broad bands at 17,400, 25,200 and 34,500 cm^{-1} with relative intensities 14 : 32 : 5 and bandwidth (width between the two half power points) 2300, 3000 and 2500 cm^{-1} . In addition we observe in these single crystals with small amounts of V^{3+} very weak and narrow lines at 21,000, 25,400, 29,300 and 30,150 cm^{-1} as well as the electron transfer spectrum beginning at 36,000 cm^{-1} . The three strong levels enable us to determine the two parameters Dq and $E(P)$, where Dq is a measure of the crystalline field strength and $E(P)$ is the energy level of the P state above the F state. This may differ in a crystal from that of the free ion (12,925 cm^{-1} measured between the centers of gravity between the two multiplets)^{4, 5, 6, 8, 11}. We find that $Dq = 1870$ cm^{-1} , $E(P) = 9200$ cm^{-1} accounts for the first two transitions and predicts the ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ absorption line at 36,000 cm^{-1} in fair agreement with the observed line. No other assignment will account for all the three strong lines. HARTMANN and FURLANI's level scheme is, therefore, not correct. It is probable that they were unable to observe the third transition because of the strong absorption beginning around 32,000 cm^{-1} (see Fig. 3 reference 1).

The weak lines we observe are presumably transitions between the ground state and the various Stark levels of the 1G level. In this connection we should like to point out that the position of the ${}^1A_{1g}$ level

⁴ W. Low, Physic. Rev. **105** (1957) 801.

⁵ W. Low, Paramagnetic Resonance and Optical Spectra of Some Ions in Cubic Crystalline Fields, Annals New York Academy of Sciences 1957 (Cressy Morrison Prize Paper).

⁶ W. Low, Bull. Amer. physic. Soc. **21** (1957) 398.

⁷ W. Low, Physic. Rev. **105** (1957) 793.

⁸ W. Low, Paramagnetic Resonance and Optical Spectra of Ni^{2+} in Cubic Fields, Physic. Rev. (in press).

⁹ W. Low, Paramagnetic Resonance and Optical Spectra of Co^{2+} in Cubic Fields, Physic. Rev. (to be published).

¹⁰ W. Low, Optical Spectra of the Iron Group Ions in Al_2O_3 (unpublished).

¹¹ J. OWEN, Proc. Roy. Soc. [London] A **227** (1955) 183.

in Fig. 2 of HARTMANN and FURLANI's paper is in error. This level is strongly perturbed by the ${}^1A_{1g}({}^1S)$ level. Although the 1S level is probably about 40,000–50,000 cm^{-1} above the 3F level in the free ion, the off-diagonal elements in the configuration interaction between the 1G and 1S state are very large ($4/6 Dq$) and depress the ${}^1A_{1g}({}^1G)$ level by several thousand cm^{-1} to below the ${}^1T_{1g}({}^1G)$ level and probably even below the ${}^1T_{2g}({}^1G)$ level.

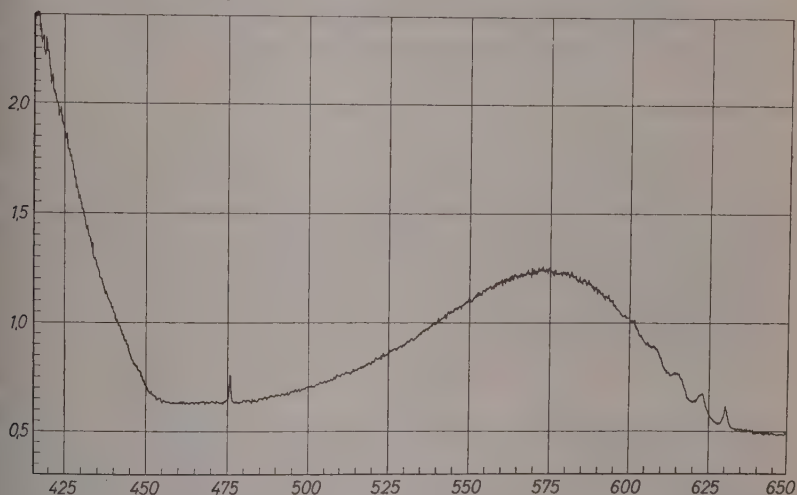


Fig. 1. Absorption Spectrum of V^{3+} in Al_2O_3 at $77^\circ K$. The figure shows the first band and the accompanying vibration spectrum. The strong absorption at higher frequencies is the beginning of the second absorption band.

We should like to comment here on the theoretical aspects of the controversy between BALLHAUSEN and HARTMANN regarding the selection rules in the absorption spectra of complex ions. We feel that it is not proper to speak of L as a good quantum number in crystal fields where the off diagonal elements are a large fraction of the separation between the various states of the configuration. Similarly it is fallacious to speak of selection rules or violation of selection rules of $\Delta L = 0 \pm 1$. What has to be considered is whether the states have the proper representations and whether they are of opposite parity. It is obvious that all Stark levels of the d^2 configuration have the same parity and, therefore, if electric dipole transitions are considered, they are strictly forbidden. These considerations are not changed even

if spin-orbit coupling is taken into account, i. e. if the calculations of the energy levels are made in the spin-orbit manifold as they should have been properly made*.

As is well known VAN VLECK¹² has proposed three mechanisms: either magnetic dipole, electric quadrupole, or coupling with vibrations of the complex may be the source of the intensity of the observed absorption lines. Other possibilities are slight admixture from higher lying odd parity states (certainly negligible in the case of V^{3+}), or admixtures of odd parity states from the surrounding ligands. While it is premature to decide definitely which of all these possibilities is the dominant factor we feel sure that vibrations of the complex $Al_2O_3: V^{3+}$ is certainly one of the factors. We have indeed observed in this crystal sharp levels which can be attributed to crystalline vibrations with a frequency of about 200 cm^{-1} . The accompanying figure shows these vibrations superimposed on the $17,400\text{ cm}^{-1}$ line (as well as the sharp absorption line at $21,000\text{ cm}^{-1}$). A full discussion of these vibrations as well as the absorption spectrum in this crystal will be published elsewhere.

We disagree on the other hand with BALLHAUSEN (and in this respect agree in part with HARTMANN) in regard to his comment that the ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ has a very small transition probability because it involves a double electron jump. First of all the experimental evidence shows that this transition is observed. True the intensity is somewhat reduced but not as much as one would expect according to BALLHAUSEN's contention. Secondly in Co^{2+} this transition is also observed^{9, 13}. We are at present convinced that the whole question of relative intensities in the absorption bands of complexes is still an unsolved problem.

W. Low

Department of Physics, The Hebrew University Jerusalem, Israel

* Spin-orbit coupling causes many more perturbations and admixtures between various Stark levels. It is very likely that they cause that the intercombination lines, singlet-triplet transitions, to be observed. The spin-orbit coupling constant for V^{3+} in the free ion is 106 cm^{-1} and one has to calculate the spectrum already according to the intermediate coupling scheme. This is of course even more pronounced in Ni^{2+} where $\lambda = -324\text{ cm}^{-1}$. This larger spin-orbit coupling constant probably accounts for the large intensities of the intercombination lines in Ni^{2+} ^{8, 1}.

¹² J. H. VAN VLECK, J. phys. Chem. **41** (1937) 67.

¹³ C. J. BALLHAUSEN and CHR. K. JORGENSEN, Acta chem. scand. **9** (1955) 397.

Kurze Mitteilung

Experimentelle Bestimmung des Umwegfaktors bei Diffusion in gequollenen Gelen

(Eingegangen am 3. 8. 57)

Bei der Diffusion in Gelen mit komplizierter Porenstruktur sind Moleküle oder Ionen, die im Quellungsmittel gelöst sind und das Gerüst nicht durchdringen können, zu Umwegen gezwungen. Der „Umwegfaktor“ θ ist definiert als das Verhältnis der wahren Porenlänge zu dem geometrischen Abstand der Porenendpunkte. Dabei ist genauer unter der Porenlänge bereits ein Mittelwert über viele Poren des Gels — unter Berücksichtigung der Porenverzweigungen — zu verstehen. θ ist also stets größer als 1.

Zur experimentellen Bestimmung von θ kann der Vergleich von Diffusionsmessungen unter stationären und nichtstationären Bedingungen dienen. Wir haben als Gel einen Kationenaustauscher auf Phenolsulfosäure-Basis, als diffundierende Partikel Ionen von Na^{22} , Na^{24} und Br^{82} gewählt.

Nichtstationäre Diffusion: Es wurde Effusion aus der Grundfläche eines (praktisch unendlich langen) zylindrischen Stabes in angrenzende tracer-freie (gerührte) Lösung gemessen^{1, 2}.

Stationäre Diffusion: Es wurde der Fluß markierter Ionen durch eine Membran bei konstant gehaltener Konzentration der (gerührten) Außenlösungen bestimmt^{3, 4}.

Da für den Fluß das Gefälle der Konzentration markierter Teilchen *im* Harz maßgeblich ist, wurden die Innenkonzentrationen als Funktion der jeweiligen Außenkonzentration gesondert ermittelt.

¹ V. FREISE, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 9.

² D. RICHMAN und H. C. THOMAS, J. physic. Chem. **60** (1956) 237.

³ R. SCHLÖGL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 195.

⁴ R. SCHLÖGL und U. SCHÖDEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 372.

Ergebnis: Der Umwegfaktor θ hängt bei Na^+ von der Temperatur ab, und zwar findet man bei

$$\begin{aligned} 5,4^\circ C \dots \theta &= 2,3 \pm 0,1 \\ 25,5^\circ C \dots \theta &= 3,1 \pm 0,5. \end{aligned}$$

Bei Br^- wurde innerhalb der Meßgenauigkeit keine Temperaturabhängigkeit festgestellt

$$\begin{aligned} 5,4^\circ C \dots \theta &= 1,41 \pm 0,06 \\ 25,5^\circ C \dots \theta &= 1,33 \pm 0,06. \end{aligned}$$

Der große Unterschied für Kation und Anion ist leicht zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß der untersuchte Kationenaustauscher in kolloidalen Dimensionen eine heterogene Kornstruktur aufweist⁵. Während die Coionen (hier Br^-) die kürzeren Wege zwischen den Austauscherkörnern bevorzugen, können die Gegenionen (Na^+) leicht in die negativ geladenen Mikrogele eintreten. Die Umwege — und die Aktivierungsenergie der Diffusion — sind in den dichter vernetzten Mikrogelen erheblich größer. Damit wird gleichzeitig die Temperaturabhängigkeit von θ für Na^+ verständlich.

R. SCHLÖGL und B. STEIN

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen

⁵ D. KOSCHEL und R. SCHLÖGL, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 173.

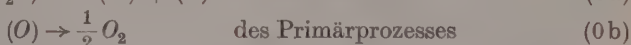
Kurze Mitteilung

Zur Dunkelreaktion im Primärprozeß der Photosynthese

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 8. 57)

Im Primärprozeß der Photosynthese wird Wasser gespalten in freiwerdenden Sauerstoff O_2 und gebundenen Wasserstoff (H):



Die Klammern bedeuten, daß die Stoffe in unbekannten Verbindungen vorliegen.

Aus der Messung des freiwerdenden Sauerstoffs bei periodischer Belichtung mit Blitzlicht wurde *indirekt* abgeleitet, daß an der Reaktion (0a) eine temperaturunabhängige photochemische Reaktion $F(t \approx 10^{-5} \text{ sec})$ und eine temperaturabhängige Dunkelreaktion $D(t \approx 10^{-2} \text{ sec})$ beteiligt sein muß^{1,2,*}.

Unabhängig von diesen Messungen wurde *direkt* durch kurzzeitige Absorptionsmessungen bei Anregung der Photosynthese mit Blitzlicht im Primärprozeß ebenfalls eine temperaturunabhängige photochemische Reaktion $F_1(t < 4 \cdot 10^{-5} \text{ sec})$ und eine temperaturabhängige Dunkelreaktion $D_1(t \approx 10^{-2} \text{ sec})$ nachgewiesen⁷⁻¹¹.

Während der Blitzlichteinstrahlung (Blitzdauer $3 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$) wird in $t < 4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ ein Stoff x (Absorptionsbande bei $475 \text{ m}\mu$) abgebaut und ein Stoff y (Absorptionsbande bei $515 \text{ m}\mu$) aufgebaut. Wahrscheinlich wird aus dem Stoff x in einer photochemischen Reaktion F_1 der Stoff y gebildet: $x \rightarrow y$. An dieser Reaktion ist noch ein unbekannter Stoff w beteiligt (s. Absatz g):



* Die Literaturangaben befinden sich im nachstehenden Bericht.

a) Nach Beendigung des Blitzes nimmt die Absorption von x bei $475\text{ m}\mu$ (25°C) in $t \approx 10^{-2}\text{ sec}$ wieder zu, die Absorption von y klingt bei $515\text{ m}\mu$ in $t \approx 10^{-2}\text{ sec}$ wieder ab. Wahrscheinlich reagiert y in einer Dunkelreaktion D_1 mit unbekannten Molekülen z nach x zurück:



Die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der Abklingdauer bei $515\text{ m}\mu$ stimmt bei verschiedenen Temperaturen mit den entsprechenden Werten der Dunkelreaktion $D^{2,3,4}$ überein:

$$\begin{aligned} 1^\circ\text{C}: \tau_{1/2} &\approx 6 \cdot 10^{-2}\text{ sec}, \quad 10^\circ\text{C}: \tau_{1/2} \approx 3 \cdot 10^{-2}\text{ sec}, \\ 20^\circ\text{C}: \tau_{1/2} &\approx 1,3 \cdot 10^{-2}\text{ sec} \\ (\text{Blitzlichtdauer: } 10^{-4}\text{ sec, Blitzlichtfrequenz: } 1/4\text{ sec}^{-1})^*. \end{aligned}$$

Hieraus folgt, daß die Dunkelreaktion D wahrscheinlich durch den Verlauf der Reaktion D_1 verursacht wird. Es können allerdings noch andere Dunkelreaktionen (s. Absatz f) am Zustandekommen der Dunkelreaktion D beteiligt sein.

Mit Hilfe der Absorptionsmessungen kann man weitere Eigenschaften der Reaktion D_1 erkennen, die sich mit der Methode der Sauerstoffmessungen nicht ermitteln lassen.

b) Die Dunkelreaktion D_1 ist von der Vorbelichtung abhängig⁹. Nach langer Dunkelzeit (Stunden) beträgt die Halbwertszeit der Abklingdauer der Absorptionsänderungen bei $515\text{ m}\mu$ (Abbau von y) bei 20°C $3\text{--}10 \cdot 10^{-2}\text{ sec}$, nach intensiver Dauerbelichtung $6\text{--}8 \cdot 10^{-3}\text{ sec}$. Wahrscheinlich werden die am Abbau von y beteiligten Stoffe z zum Teil erst durch die photochemische Reaktion gebildet.

c) Isoliert man die Chloroplasten** von der pflanzlichen Zelle, so beobachtet man an den Chloroplasten dieselben Absorptionsänderungen wie an der ganzen Zelle¹¹. An isolierten Chloroplasten beträgt die Halbwertszeit der Abklingdauer bei $515\text{ m}\mu$ aber nur $3 \cdot 10^{-3}\text{ sec}$ (17°C) (oberes Bild in Abb. 1). Im Gegensatz zu ganzen Zellen ist die Halbwertszeit an Chloroplasten außerdem von der Vorbelichtung unabhängig. Wahrscheinlich werden die Stoffe z und für die Reaktion D_1

* Die Abklingdauer der Absorptionsänderung bei $475\text{ m}\mu$ ist im Mittel etwas länger als bei $515\text{ m}\mu$. Es ist möglich, daß y nicht direkt, sondern über Zwischenreaktionen in x umgewandelt wird.

** Das Chlorophyll und andere Stoffe sind innerhalb der Zelle in einer Anzahl von Körnern, sog. Chloroplasten, in einer besonderen Struktur angeordnet. Es wurden „ganze“ Chloroplasten aus Spinat isoliert (Herstellungsverfahren z. B. wie bei ARNON¹⁰).

spezifische Enzyme mit der Isolation der Chloroplasten abgetrennt, so daß y nun ungehemmt mit einer Reihe von chloroplasteneigenen Stoffen u reagieren kann:

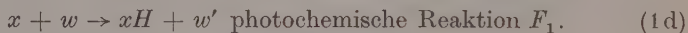


d) Die Stoffe u lassen sich zum großen Teil mit destilliertem Wasser aus den Chloroplasten extrahieren. Dabei steigt die Halbwertszeit der Abklingdauer bei $515 \text{ m}\mu$ über eine Größenordnung von $3 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$ auf $3-10 \cdot 10^{-2} \text{ sec}$ an. Die Halbwertszeit kann auch durch mechanische Zerkleinerung der Chloroplasten verlängert werden. Offenbar laufen dadurch die Stoffe u aus den Chloroplastenbruchstücken* aus (s. mittleres Bild in Abb. 1).

e) Bietet man den von den zelleigenen Stoffen z und u befreiten Chloroplasten Stoffe an, die von den Chloroplasten während der Belichtung reduziert werden — sog. Hillreagenzien, z. B. Dichlorphenolindophenol —, so beobachtet man, daß bei Zusatz dieser Stoffe die Halbwertszeit der Abklingdauer bei $515 \text{ m}\mu$ wieder kürzer wird (bis $5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$ und kürzer) (s. unteres Bild in Abb. 1). Wahrscheinlich wird Dichlorphenolindophenol (In) direkt von y reduziert:



Dann ist y die reduzierte Form von x : $y \equiv xH$, und es folgt



Hierüber wurde schon in ¹¹ berichtet.

Neben den beschriebenen Absorptionsänderungen bei $515 \text{ m}\mu$ und $475 \text{ m}\mu$ finden an der ganzen Zelle und an den Chloroplasten außerdem noch Absorptionsänderungen bei $420 \text{ m}\mu$ statt. DUYSSENS¹² hat mit Hilfe von statischen Absorptionsmessungen aus der Bandenform bei $420 \text{ m}\mu$ geschlossen, daß die bei Belichtung erfolgende Absorptionsabnahme bei $420 \text{ m}\mu$ mit der Oxydation eines Cytochroms Cyt verbunden sein könnte: $Cyt \rightarrow Cyt_{ox}$. Bei Blitzlichteinwirkung wird der Stoff Cyt (Absorptionsbande bei $420 \text{ m}\mu$) in einer photochemischen Reaktion F_2 in $t < 4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ abgebaut**. Aus der Analyse des zeitlichen Verlaufs der Absorptionsänderungen bei $420 \text{ m}\mu$, $475 \text{ m}\mu$ und $515 \text{ m}\mu$ folgt, daß in der photochemischen Reaktion F_2 wahrscheinlich

* Herstellungsverfahren z. B. wie bei GILMOUR u. a.²⁰.

** Wegen der sehr kleinen Absorptionsänderungen bei $420 \text{ m}\mu$ läßt sich dieser Wert nur abschätzen.

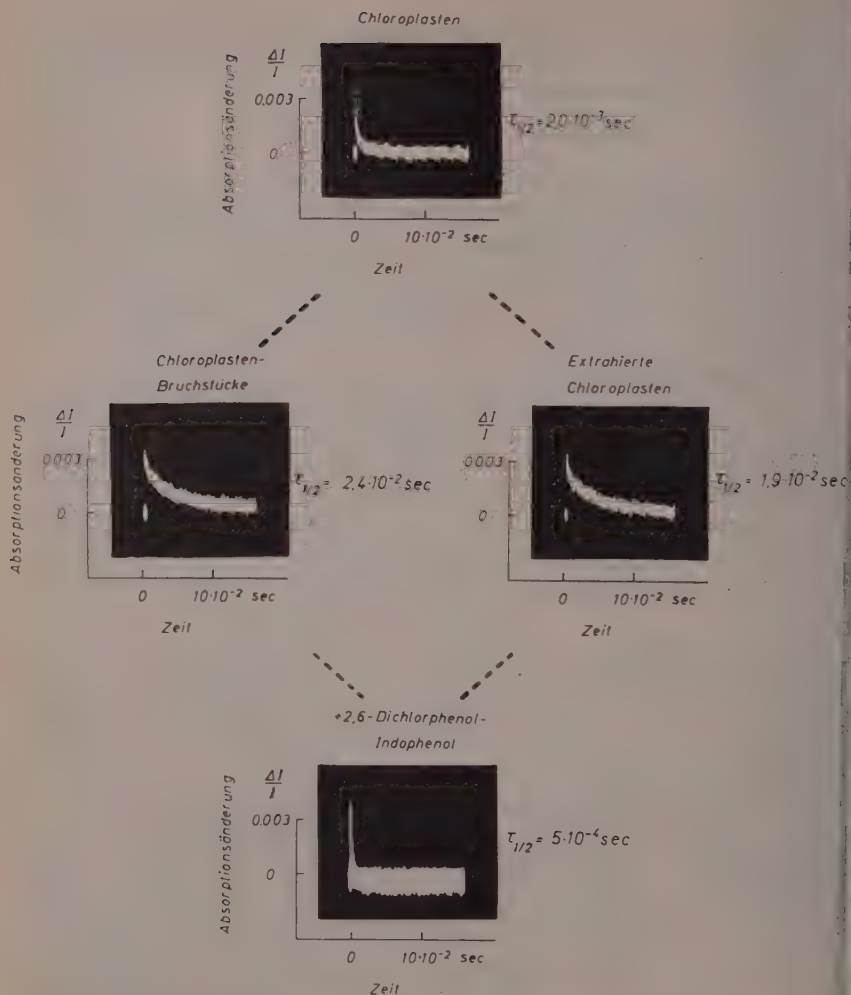
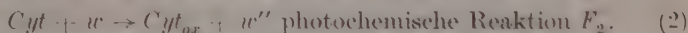


Abb. 1. Absorptionsänderungen an verschiedenen Chloroplastenpräparationen bei $515\text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chloroplasten wurden aus Spinat gewonnen. Die Chloroplasten wurden zur Zeit $t = 0$ mit Blitzlicht bestrahlt: Wellenlängenbereich $615\text{--}680\text{ m}\mu$, Sättigungsbestrahlungsstärke, Blitzdauer 10^{-4} sec . Temperatur 17°C . Phosphatpufferlösung $p_H = 6,5$ mit NaCl ($0,35\text{ M/l}$). Mittlere Chlorophyllkonzentration $3 \cdot 10^{-4}\text{ M/l}$. Schichtdicke der Suspension 1 mm . $\tau_{1/2}$ = Halbwertszeit der Abklingdauer der Absorptionsänderung.

derselbe Stoff w beteiligt ist wie in der Reaktion F_1 (darüber wird in einer nächsten Veröffentlichung eingehender berichtet):



f) Nach Beendigung des Blitzes nimmt die Absorption um $420 \text{ m}\mu$ bei 25°C in einigen 10^{-2} sec wieder zu. Es schließt sich an die Reaktion F_2 also eine Dunkelreaktion D_2 an, in der Cyt_{ox} mit unbekannten Molekülen b nach Cyt zurückreagiert:

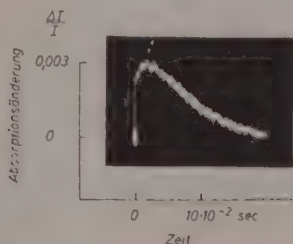


Abb. 2. Absorptionsänderungen an Chlorella bei $515 \text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chlorella wurden nach eingestelltem Dunkelgleichgewicht (Dunkelzeit 3 Std.) zur Zeit $t = 0$ mit Blitzlicht bestrahlt: Wellenlängenbereich $615 - 680 \text{ m}\mu$, Sättigungsbestrahlungsstärke, Blitzlichtdauer 10^{-4} sec . Temperatur 30°C . Phosphatpufferlösung $p_H = 6,5$. Mittlere Chlorophyllkonzentration $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$. Schichtdicke der Zellsuspension 1 mm . - Die gestrichelte Linie zeigt den Anstieg der Absorption nach Beendigung der Blitzlichteinstrahlung an.

Bei $420 \text{ m}\mu$ ergeben sich für die Halbwertszeit der Abklingdauer größere Werte als bei $515 \text{ m}\mu$ und $475 \text{ m}\mu$; doch betragen die Werte bei den entsprechenden Temperaturen ebenfalls $\sim 10^{-1} \text{ sec}$ (1°C) und $\sim 10^{-2} \text{ sec}$ (20°C). Demnach ist auch die Reaktion D_2 am Zustandekommen der Dunkelreaktion D beteiligt.

Bei $420 \text{ m}\mu$ ist durch Zusatz von Hillreagenzien bisher keine Beschleunigung der Absorptionsänderungen beobachtet worden, i. G. zu den Befunden bei $475 \text{ m}\mu$ und $515 \text{ m}\mu$ (s. Absatz e). Dies unterstützt die Annahme, daß die Dunkelvorgänge in zwei getrennten Reaktionen D_1 und D_2 ablaufen.

g) Prinzipiell kann nach Beendigung der Blitzlichteinstrahlung die photochemische Reaktion F_1 für kurze Zeit (10^{-2} sec , 20°C) im Dunkeln weiterlaufen. Denn nach Beendigung der Lichteinstrahlung kann die Absorption von y ($515 \text{ m}\mu$) noch weiter zunehmen (Abb. 2)

und die von x ($475\text{ m}\mu$) noch weiter abnehmen*. Bei der Absorption von *Cyt* ($420\text{ m}\mu$) ist eine weitere Abnahme der Absorption nach Beendigung der Lichteinstrahlung bisher nicht beobachtet worden**.

Aus diesem Ergebnis folgt, daß der Reaktion F_1 keine monomolekulare Reaktion zugrunde liegt. Damit wird auch ausgeschlossen, daß die Absorptionsänderungen um $475\text{ m}\mu$ und $515\text{ m}\mu$ mit einem Übergang von einem Chlorophyllgrundzustand in einen Tripletzustand verbunden sind. Wahrscheinlich wird die Reaktion F_1 vom angeregten Chlorophyll sensibilisiert. Die Weiterreaktion nach Beendigung des Blitzes könnte dann durch die lange Lebensdauer (10^{-2} sec) eines angeregten Chlorophyllzustandes verursacht werden.

Die Deutungen der experimentellen Ergebnisse, die versuchsweise durch die Reaktionen F_1 , F_2 , D_1 , D_2 formuliert wurden, müssen durch eingehendere Untersuchungen überprüft werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Research Corporation, New York, danken wir sehr für die personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

* Der Effekt ist an dichten Algensuspensionen oder Blättern nach langer Dunkelzeit (Stunden) zu beobachten.

** Aus diesem Grunde ist es unwahrscheinlich, daß die Absorptionsänderungen durch die Reaktion $\text{Cyt} + x \rightarrow \text{Cyt}_{\text{ox}} + y$ zustande kommen.

Kurze Mitteilung

Absorptionsänderung und Sauerstoffbildung im Primärprozeß der Photosynthese*

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 15. 8. 57)

Die aus Sauerstoffmessungen ermittelten Eigenschaften der an der Reaktion (0a) (siehe voranstehender Bericht) beteiligten photochemischen Reaktion F und Dunkelreaktion D stimmen mit den Eigenschaften der aus Absorptionsmessungen⁷⁻¹¹ bei Anregung mit *Blitzlicht* ermittelten Reaktionen F_1 , F_2 und D_1 , D_2 bisher in folgenden Punkten überein:

1. Die photochemischen Reaktionen erfolgen bei kurzen Blitzen (Dauer $3 \cdot 10^{-5}$ sec) in Zeiten, die kleiner sind als $4 \cdot 10^{-5}$ sec^{9, 11, 2}.
2. Bei einer Blitzdauer von 10^{-4} sec wird bei Bestrahlungsstärken von ca. 10^5 erg/cm² sec eine Sättigung^{7, 9} der Absorptionsänderungen erreicht. Bei denselben Bestrahlungsstärken erreicht man auch eine Sättigung der pro Blitz erzielten Sauerstoffausbeute⁵.
3. Bei Verlängerung der Blitzdauer von 10^{-4} sec bis 10^{-2} sec nimmt die Größe der Absorptionsänderungen trotz Sättigungsbestrahlungs-

* Diese Mitteilung setzt den Inhalt des voranstehenden Berichtes voraus.

¹ O. WARBURG, Biochem. Z. **100** (1919) 230.

² R. EMERSON und W. J. ARNOLD, J. Gen. Physiol. **15** (1932) 391. — F. RIEKE und H. GAFFRON, J. physic. Chem. **47** (1943) 299.

³ K. DAMASCHKE und L. ROTHBÜHR, Biochem. Z. **327** (1955) 39.

⁴ B. KOK, Biochim. et Biophysica Acta **21** (1956) 245.

⁵ H. KOHN, Nature [London] **137** (1936) 706.

⁶ H. TAMIYA und Y. CHIBA, Studies Tokugawa Inst. **6** (1949) No. 2 L.

⁷ H. T. WITT, Naturwissenschaften **42** (1955) 72.

⁸ H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 120.

⁹ H. T. WITT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 981.

¹⁰ H. T. WITT, Gatlinburg Conference on Photosynthesis (im Druck).

¹¹ H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1149.

stärken weiter zu⁹. Das gleiche gilt für die Sauerstoffausbeute pro Blitz⁴.

4. Die Größe der während der Blitzeinwirkung erreichten Absorptionsänderungen ist bei Anregung mit kurzen Blitzen (10^{-5} sec bis 10^{-4} sec) von der Temperatur unabhängig⁹. Unter diesen Bedingungen ist die Sauerstoffausbeute pro Blitz ebenfalls temperaturunabhängig^{2,3,4}.

5. Die Halbwertszeiten des Abklingens der Absorptionsänderungen (Dunkelreaktion D_1 , D_2) sind von der Temperatur abhängig⁹. Das gleiche gilt für die an der Sauerstoffbildung beteiligten Dunkelreaktionen $D^{2,3,4}$. Die Halbwertszeiten sind bei verschiedenen Temperaturen miteinander vergleichbar.

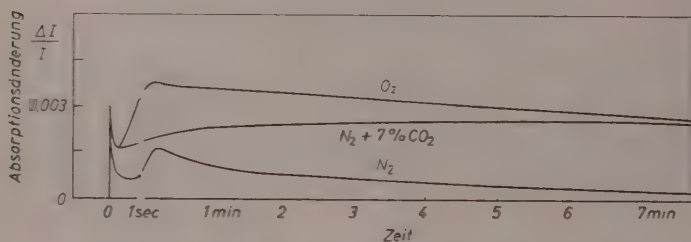


Abb. 1. Absorptionsänderungen an Chlorella bei $515\text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Zeit bei Begasung mit Sauerstoff, Kohlendioxyd und Stickstoff. Gestrichelte Linie: Maßstabwechsel! Die Chlorella wurden nach eingestelltem Dunkelgleichgewicht (Dunkelzeit 3 Stunden) zur Zeit $t = 0$ mit Dauerlicht bestrahlt: Wellenlängenbereich 615 bis $680\text{ m}\mu$, Bestrahlungsstärke $4 \cdot 10^4\text{ erg cm}^2\text{ sec}$. Die Begasung der Chlorellasuspension erfolgte während der Dunkelzeit und Belichtung. Temperatur 18°C . Phosphatpufferlösung $p_H = 6,5$. Mittlere Chlorophyllkonzentration $1,6 \cdot 10^{-5}\text{ M l}$. Schichtdicke der Zellsuspension 12 mm .

Im folgenden wird ein weiterer Zusammenhang zwischen Sauerstoffbildung und Absorptionsänderung bei Dauerbelichtung nachgewiesen.

6. Der Verlauf der Absorptionsänderung bei $515\text{ m}\mu$ (y) ist zu Beginn der Dauerbelichtung unter den verschiedensten Versuchsbedingungen der gleiche: Nach einer sehr schnellen Zunahme der Absorption von y ($\Delta I/I = 0,003$) erfolgt innerhalb einer Sekunde wieder eine Abnahme. Dies gilt allgemein für ganze Zellen und Chloroplasten sowie für Temperaturen zwischen 0°C und 30°C (Abb. 1).

Der weitere Verlauf der Absorptionsänderung ist an ganzen Zellen abhängig vom Gehalt an Oxydationsmitteln in der Zellsuspension. Bei Begasung mit Sauerstoff oder Luft steigt nach

kurzer Zeit (Sekunden) die Absorption von y wieder an. — Bei Ausschluß von Sauerstoff durch Stickstoffbegasung wird die Bildung von y gehemmt (nach 7 Minuten Dauerbelichtung $\Delta I/I = 0,0004$). Durch anschließenden Zusatz von Luft oder Chinon nimmt die Absorption von y wieder zu (von $\Delta I/I = 0,0004$ auf $\Delta I/I = 0,003$). — Schließt man den Sauerstoff durch Begasung mit kohlendioxydhaltigem Stickstoff zunächst aus, so nimmt die Absorption von y allmählich zu und erreicht nach Minuten denselben Wert wie bei Sauerstoffbegasung. In Gegenwart von Kohlendioxyd wird durch die Photosynthese Sauerstoff gebildet; auf diese Weise wird der Sauerstoffausschluß allmählich aufgehoben*.

Ein dem zeitlichen Verlauf der Absorption von y ganz ähnlicher Verlauf ist bei der Sauerstoffbildung beobachtet worden.

Nach längerer Dunkelzeit findet zu Beginn der Belichtung für kurze Zeit (Sekunden) ein Sauerstoffausstoß statt^{13, 14, 15}. Das entspricht dem Anstieg und Abfall der Absorption zu Beginn der Belichtung.

Die weitere Bildung von gasförmigem Sauerstoff wird nach langer Dunkelzeit — besonders durch vorherigen Sauerstoffausschluß — verzögert oder sogar gehemmt^{16, 17, 18} (sogenannte Induktionserscheinungen der Photosynthese). Durch anschließenden Zusatz von Luft oder Chinon setzt die Sauerstoffbildung wieder ein¹⁷.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die den Absorptionsmessungen zugrunde liegenden Reaktionen unmittelbar an den die Sauerstoffbildung bestimmenden Reaktionen (0a) beteiligt sein müssen. — Sollte danach der Stoff w in den oben formulierten Reaktionen ein Wasserkomplex bedeuten, $w \equiv (H_2O)$, so würde unter dieser Voraussetzung aus Gl. (1d)

* Zum Teil sind diese Ergebnisse mit einer Bemerkung von DUYSSENS (3. Congr. Int. Biochimie, Bruxelles, 1955 [Communications]) zu vergleichen.

¹² L. N. M. DUYSSENS, Science [Washington] **120** (1954) 353; **121** (1955) 210.

¹³ L. R. BLINKS und R. K. SKOW, Proc. Nat. Acad. Sci. [Washington] **24** (1938) 420.

¹⁴ K. DAMASCHKE, F. TÖDT, D. BURK und O. WARBURG, Biochim. et Biophysica Acta **12** (1953) 347.

¹⁵ K. DAMASCHKE, L. ROTHBÜHR und F. TÖDT, Z. Naturforsch. **10b** (1955) 572. — RODNEY, A. OLSON, F. S. BRACKETT und R. G. CRICKARD, J. of Cellular and Comparative Physiology **46** (1955) 353.

¹⁶ R. WILLSTÄTTER und A. STOLL, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918.

¹⁷ K. NOACK, A. PIRSON und H. MICHELS, Naturwissenschaften **27** (1939) 645.

¹⁸ O. WARBURG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 447.

folgen, daß in der Photosynthese der Stoff *x* (Absorptionsbande bei 475 m μ) identisch ist mit dem primären Akzeptor des Wasserstoffs; aus Gl. (2) folgt dann weiter, daß der Stoff *Cyt* (Absorptionsbande bei 420 m μ) der primäre Akzeptor des Sauerstoffs (*O*) bzw. des Hydroxyls *OH* ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Research Corporation, New York, danken wir sehr für die personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

H. T. WITT und R. MORAW

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

¹⁹ D. I. ARNON, M. B. ALLEN und F. R. WHATLEY, *Biochim. et Biophysica Acta* **20** (1956) 449.

²⁰ H. S. A. GILMOUR, R. LUMBY und J. D. SPIKES, *Nature* [London] **173** (1954) 31.

Kurze Mitteilung

Über die Herkunft der Bande bei 1700 cm^{-1} in den Infrarotspektren von Propargylverbindungen

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 16. 8. 57)

WOTIZ, MILLER und PALCHAK¹ haben die Infrarotspektren einer Reihe von Propargylalkoholen und deren Bromiden veröffentlicht, in denen sich mehr oder weniger kräftige Banden im Bereich von 1600 bis 1750 cm^{-1} finden. Als Ursache dieser zum Teil bereits in die einschlägige Literatur² eingegangenen Bande diskutieren WOTIZ u. Mitarb.: 1. Es handelt sich um eine Ober- oder Kombinationsschwingung. 2. Die Bande rührt von Verunreinigungen mit Carbonylbindungen her. 3. Anwesenheit von Allen-Strukturen. 4. Die Bande entspricht einer charakteristischen Grundschwingung der Propargylstruktur.

Gegen die naheliegende Erklärung 2 wird die im RAMAN-Spektrum einer Substanz (1-Bromoctin-2) fehlende Carbonylbande und die Elementaranalyse ins Treffen geführt. Daß sie aber mit großer Wahrscheinlichkeit doch zutrifft, zeigt das in der Abb. 1 dargestellte Infrarot- und RAMAN-Spektrum von 3-Methoxypropin. Die bei 1722 cm^{-1} im Infrarotspektrum erkennbare Bande ist mit Sicherheit auf Verunreinigungen zurückzuführen, da sie durch Feinfraktionierung verschwindet. Im RAMAN-Spektrum ist sie aber ebenfalls erkennbar, nur ist ihre Intensität dort so gering, daß sie fast an der Nachweisgrenze liegt. Es wurden weiter untersucht: 3-Brompropin, 3-Chlorpropin, Propargylalkohol und 1-Butinol-3. Alle diese Substanzen zeigen, wenn sie sorgfältig gereinigt sind, praktisch keine Absorption im Bereich von 1650 bis 1750 cm^{-1} , wohl aber im gealterten oder ungereinigten

¹ J. H. WOTIZ, F. A. MILLER und R. J. PALCHAK, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 5055.

² L. J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules. London: Methuen and Co., Ltd. 1954, S. 48.

Zustand, eine Beobachtung, die bezüglich des 3-Brom- und 3-Chlorpropin auch schon von anderer Seite gemacht wurde³. Bei einer ungereinigten Probe von 1-Butinol-3 war eine RAMAN-Bande bei

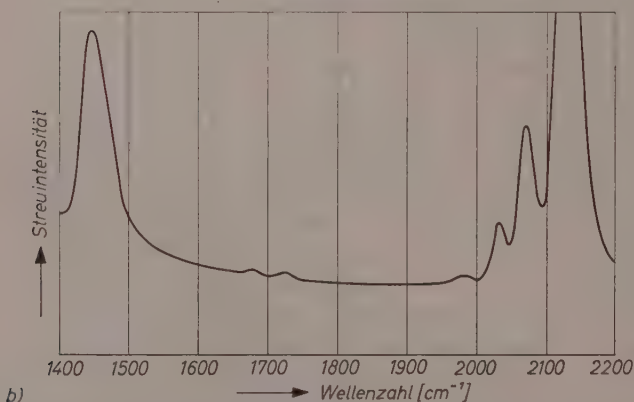
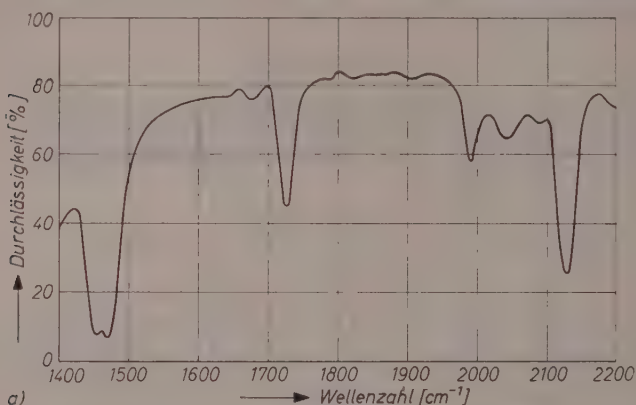


Abb. 1a. Infrarotspektrum von 3-Methoxypropin, Schichtdicke 0,05 mm

Abb. 1b. RAMAN-Spektrum von 3-Methoxypropin

1684 cm⁻¹ deutlich nachweisbar, nicht dagegen bei 3-Brompropin trotz merklicher Karbonylabsorption im Infrarotspektrum.

Man muß also annehmen, daß aus Azetylenverbindungen durch Aufnahme von Sauerstoff oder Wasser Karbonylverbindungen entstehen, deren Extinktionskoeffizienten im Infrarot sehr hoch sein

³ T. L. JACOBS und W. F. BRILL, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 1314.

müssen. Offenbar ist ihre Konzentration in den untersuchten Verbindungen so gering, daß sie im RAMAN-Spektrum nicht erkennbar sind. Dies erklärt auch, daß die Elementaranalysen der von WOTIZ¹ untersuchten Substanzen keine merklichen Differenzen erkennen ließen.

Mittlerweile haben auch SAMMUL, HOLLINGSWORTH und WOTIZ¹ am Beispiel des 2-Heneicosinol-1 und 1-Bromheneicosin-2 gezeigt, daß die Banden um 1700 cm^{-1} bei reinen Substanzen nicht zu beobachten sind. Man kann daher bis zum sicheren Nachweis des Gegenteils annehmen, daß die in Azetylspektren bei 1680 bis 1750 cm^{-1} auftretenden Banden von Karbonylverunreinigungen herrühren.

Über die Infrarot- und RAMAN-Spektren weiterer Propargyl-derivate wird noch ausführlich berichtet werden.

Herrn Professor Dr. REPPE (Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen) möchte ich für die Überlassung einiger Substanzen und Herrn Professor Dr. LUTHER (Technische Hochschule Braunschweig) für die Registrierung zweier RAMAN-Spektren danken.

B. HAMPEL

Braunschweig, Saarbrückener Str. 156a

¹ O. R. SAMMUL, C. A. HOLLINGSWORTH und J. H. WOTIZ: J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 4856.

Buchbesprechungen

Aktivierung als Kernproblem der Katalyse. Von WOLFGANG LANGENBECK. Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Band 45, Heft 3, 20 Seiten mit 14 Abbildungen. Akademie-Verlag Berlin 1956. Preis broschiert DM 2,50.

Es handelt sich um einen Vortrag des Verfassers vor Jahresfrist in der Sächsischen Akademie. Unter dem mehrdeutigen Ausdruck „Aktivierung“ ist hier die Wirkungssteigerung eines Katalysators im weitesten Sinne verstanden: durch Zusätze, Herstellungsart und sogar durch Variation seiner eigenen Konstitution. Nach geschichtlichen und allgemeinen Ausführungen (DÖBEREINER, MITTASCH) geht der Verfasser besonders auf seine eigenen Beiträge ein, nämlich auf durch Reduktion von Mischkristallen oder Verbindungen einer reduzierbaren und einer nicht reduzierbaren Komponente gewinnbare hochaktive „Mischsalzkontakte“ und auf die organischen Fermentmodelle. Der Vortrag gibt einen guten und verständlichen Überblick über diese Teilaspekte der Katalyse.

G.-M. Schwab

Einführung in die theoretische Physik. Von CLEMENS SCHAEFER. 2. Band. Theorie der Wärme, Molekular-kinetische Theorie der Materie. 3. Auflage (Nachdruck). Berlin 1955.

Der zweite Band der SCHAEFERSchen Einführung in die theoretische Physik hat aus naheliegenden Gründen immer das besondere Interesse der Physikochemiker gefunden. Zusammen mit dem HERZFELDSchen Band des „MÜLLER-POUILLET“ war er die Quelle, aus der der Student vor 25 Jahren zunächst seine Kenntnis der statistischen und kinetischen Theorie der Materie schöpfen konnte. Daß dasselbe Buch in praktisch unveränderter Form heute in einem Nachdruck vorgelegt wird, ist in Anbetracht der sehr in die Breite gegangenen statistischen Forschung der letzten Jahrzehnte gewiß ein gewagtes Unternehmen. Der Referent ist aber der Ansicht, daß die Zeit des zweiten SCHAEFERschen Bandes noch keineswegs abgelaufen ist. Gerade in einer Zeit, in der die Beschäftigung mit der Wissenschaft den Charakter der Massenhaftigkeit annimmt, kann es dem Studenten nur gut tun, den Weg zum Heute an der Hand eines Lehrers zu gehen, der nicht nur „auch“ ein guter Didaktiker ist, sondern dem anrührende Mitteilung innerstes Bedürfnis ist. Neben diesem altbekannten Vorzug des SCHAEFERschen Buches zählt die Tatsache nur wenig, daß es sachlich an vielen Stellen modernisiert werden mußte. Nachdem die statistische Thermodynamik von MÜNSTER erschienen ist, kann nun der Student ja auch leicht den Weg über den sachlichen Stand des SCHAEFERschen Einführungsbuches hinaus finden.

H. Hartmann

Statistische Thermodynamik. Von A. MÜNSTER. Springer-Verlag, Berlin 1956. XI, 852 Seiten mit 193 Abbildungen. Preis Ganzleinen DM 138.—.

Während der letzten 10 bis 15 Jahre entwickelte sich das Gebiet der Thermostatistik sehr rasch. Die Literatur über die statistische Theorie der Materie hat einen großen Umfang besonders auch in ausländischen Zeitschriften angenommen. Dem auf diesem Gebiet arbeitenden Wissenschaftler ist es daher schon lange ein Bedürfnis gewesen, eine zusammenfassende Darstellung dieses bedeutsamen Zweiges der Physik und physikalischen Chemie in die Hände zu bekommen. Professor Dr. ARNOLD MÜNSTER hat es verstanden ein Werk zu schaffen, das als eine ausgezeichnete Darstellung von der Theorie der Gleichgewichtseigenschaften der Materie zu bezeichnen ist. Ihm ist es gelungen, nicht nur die wesentlichen Forschungsergebnisse der letzten Zeit in seinem Buche verständlich darzustellen, sondern darüber hinaus in den einleitenden Kapiteln die Grundlagen und vieles, was zum Verständnis dieses umfangreichen Gebietes notwendig ist, übersichtlich, äußerst klar und präzise zusammenzustellen. Darum ist dieses Buch in gleicher Weise ein geeignetes Nachschlagewerk für den Spezialisten, wie es ein Lehrbuch für die wissenschaftlich arbeitenden Physiker, Physiko-Chemiker und den lernenden Studenten darstellt.

Das Buch, welches 852 Seiten umfaßt, enthält im ganzen 4 Hauptteile: Die allgemeinen Grundlagen, die Theorie der Gase, die Theorie der Kristalle und die Theorie der Flüssigkeiten einschließlich der elektrolytischen Lösungen. Dazu kommt noch ein mathematischer Anhang. Neben der Erläuterung vieler grundlegender Begriffe behandelt der Verfasser im 1. Teil die MAXWELL-BOLTZMANNsche Statistik, die DARWIN-FOWLERsche Methode, die Quantenstatistik lokalisierter und nichtlokalisierter Teilchen, wobei die wichtigsten Hilfsmittel der Quantenmechanik zusammengestellt werden. Auch ein Abschnitt über die GIBBSsche Statistik ist zu finden. Die allgemeinen Theorien der molekularen Verteilungsfunktionen einschließlich der Integralgleichungsmethoden von BORN-GREEN, YVON, sowie KIRKWOOD, werden behandelt. Bezüglich der Darstellung der radialen Verteilungsfunktion ist zu sagen, daß bei der Wichtigkeit des Gegenstandes vielleicht mehr anschauliche Kurven und Streukurven hätten aufgenommen werden können. Es gibt z. B. gute experimentelle Darstellungen, wie sich die radiale Verteilungsfunktion bei der Variation der Temperatur benimmt. Doch sei erwähnt, daß der Verfasser absichtlich experimentelle Dinge in seinem Buche vor der Theorie zurückstellt. Im nächsten Abschnitt über die Theorie der Gase finden wir Anwendungen auf ideale Gase und chemische Gleichgewichte. Die Cluster-Integral-Entwicklungen von URSELL und J. E. MAYER werden ausführlich behandelt.

Der 3. Teil bringt die Theorie der Kristalle. Behandelt werden der ideale Kristall, das Dampfdruckgleichgewicht und die kooperativen Erscheinungen. Besonders hervorzuheben ist in diesem Kapitel die ausführliche Darstellung der BORN-VON KÁRMÁN-Theorie und der Matrixtheorie des Ising-Modells, jener grundlegenden Arbeit von LARS ONSAGER aus dem Jahre 1944 und die sich daran anschließenden Erweiterungen.

Im 4. Abschnitt über die Theorie der Flüssigkeiten finden wir die Theorie von LENARD-JONES und DEVONSHIRE, ebenfalls die freie Volumen- und

Löchertheorie und Schmelztheorien. Ferner werden Lösungen von Nichtelektrolyten, Elektrolyten und Lösungen von Makromolekülen behandelt.

Zum Kapitel Elektrolyte ist folgendes zu sagen. Zunächst erfolgt eine Betrachtung über die DEBYE-HÜCKEL-Theorie der starken Elektrolyte. Auch Vorschläge nach BAGCHI und EIGEN-WICKE, die Theorie der Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe einer neuen Verteilungsfunktion auf höhere Konzentrationen zu erweitern, werden erwähnt. Verfasser lehnt jedoch diese Vorstellungen ab, wobei einige Argumente von HÜCKEL-KRAFFT benutzt werden. Die Arbeit von H. FALKENHAGEN und G. KELBG vom Jahre 1955 ist nicht zitiert, in der mit Hilfe der kanonischen Verteilung für das Gesamtsystem die EIGEN-WICKE-Formel für Teilchen in einem Kraftfeld hergeleitet wurde. Die Voraussetzungen, die in der Formel enthalten sind, wurden aufgezeigt. Es handelt sich danach um eine makroskopische Verteilung von Teilchen geringer Konzentration in einem Kraftfeld, deren Äquipotentialflächen sehr schwach gekrümmt sind. Eine Anwendung auf Elektrolyte erscheint daher bedenklich.

Nach dieser Darstellung der DEBYE-HÜCKEL-Theorie und einiger Erweiterungsversuche folgt eine Betrachtung über die Begründung der Grenzesetze mit Hilfe der allgemeinen statistischen Methoden. Dabei wurde vornehmlich die Arbeit von KIRKWOOD und POIRIER vom Jahre 1954 besprochen. Die MAYERSche Arbeit, die auf der Theorie der Vielkomponentensysteme und der Cluster-Integralentwicklung beruht, wurde nur erwähnt. Die Arbeit von HAGA, die sich daran anschließt, ebenfalls die Arbeiten zu diesem Thema von BOGOLJUBOW, SHACHPARONOW, GLAUBERMANN, JUCHNOWSKI und FISCHER sind nicht zitiert. Eine noch nicht veröffentlichte, von mir angeregte Dissertation von U. MÖLLER (Rostock) befaßt sich neuerdings auch mit diesem Fragenkomplex.

Es sei bemerkt, daß diese Inhaltsangabe nur andeutungsweise die Vielfalt der in diesem Buch behandelten Gebiete herausstellt. Um einen Einblick von der Fülle des behandelten Stoffes zu erhalten, muß man das Buch selbst in die Hand nehmen.

Bis auf einige Druckfehler und Fehler in Formeln, siehe z. B. Seite 269 Gleichung VIII, 166 und 167, ist das Buch sonst sehr exakt geschrieben.

Ferner sei bemerkt, daß die Statistik der Nichtzentalkräfte etwas zu kurz gekommen ist. Vielleicht könnte Verf. in einer bald erscheinenden Neuauflage auch ein wenig auf die Thermodynamik irreversibler Erscheinungen von ONSAGER eingehen, die Referent für fundamental hält.

Abschließend heben wir noch einmal hervor, daß dieses Buch in bester Weise sowohl die Grundlagen der statistischen Mechanik als auch deren Anwendungen umfaßt. Es kann daher allen Physikern und Physikochemikern wärmstens empfohlen werden.

H. Falkenhagen

Messung der absoluten Eisen-III-Ausbeute von wäßrigen Eisen-II-Sulfatlösungen bei Einwirkung von Röntgen- und Elektronenstrahlen

Von

R. GLOCKER, D. MESSNER und S. RÜSINGER

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. 6. 57)

Bestimmung der Zahl der pro 100 eV absorbierten Energie gebildeten Fe -III-Ionen (G -Wert) für die Röntgenwellenlängen 1,54, 0,71, 0,56 und 0,15 Å und für Elektronenstrahlen von 15 MeV. In Abhängigkeit von der Ionendichte ist der G -Wert von einer Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von 1 Å abwärts bis zu schnellen Elektronenstrahlen von 15 MeV praktisch konstant, $G = 15,5$ eV, während er im langwelligen Röntgengebiet langsam abnimmt.

In einer früheren¹ Arbeit konnte nachgewiesen werden, daß die in einer wäßrigen 0,8 n schwefelsauren 10^{-3} molaren Eisen-II-sulfatlösung bei Röntgenbestrahlung gebildete Fe -III-Menge der Energie der erzeugten Photo- und Comptonelektronen proportional ist. Dies gilt in erster Näherung im ganzen untersuchten Bereich von 0,5 bis 2 Å. Daraus folgt, daß der G -Wert (Zahl der gebildeten Ionen pro 100 eV) konstant ist oder sich nur wenig ändert. Die Klärung dieser Frage bildet das Ziel der vorliegenden Arbeit. Die Strahlungen wurden so ausgewählt, daß ein möglichst großes Intervall der Ionendichten (Gesamtzahl der Ionen pro $1/1000$ mm Wasser) erfaßt wird. Die Eigenstrahlungen von Anoden aus Kupfer, Molybdän und Silber wurden selektiv mit dünnen Blechen aus Nickel bzw. Zirkonium bzw. Palladium gefiltert, so daß sie praktisch nur die Wellenlänge des K_{α} -Dublettes enthielten. Bei den Sekundärelektronen, die von diesen drei Strahlungen ausgelöst werden, ist der Anteil der Comptonelektronen, energiemäßig betrachtet, vernachlässigbar klein. Es sind nur die Photoelektronen zu berücksichtigen; diese haben für jede Röntgenwellenlänge eine einheitliche, angebbare Energie. Die vierte Strahlung wurde

¹ S. RÜSINGER, Z. physik. Chem. Neue Folge 10 (1957) 310.

bei 200 kV mit Gleichspannung unter Vorschaltung eines 0,5 mm Kupferfilters hergestellt; ihre Halbwertschicht betrug 1,1 mm Kupfer, hieraus ergibt sich eine effektive Wellenlänge von 0,15 Å. Für diese Strahlung liegt in der Literatur eine Angabe der mittleren Ionendichte vor; sie wurde aus der spektralen Energieverteilung unter anteilmäßiger Berücksichtigung der Photo- und Comptonelektronen von CORMACK und JOHNS² berechnet. Die Untersuchungen an Elektronenstrahlen von 15 MeV, die von einer Siemens-Elektronenschleuder geliefert wurden, sollten über den Einfluß einer extrem niederen Ionendichte Auskunft geben; man befindet sich hier nahe am Minimum der Ionisierungskurve für Elektronen. Es ist günstiger, Elektronenstrahlen statt ultraharter Röntgenstrahlen zu verwenden. Die Elektronenstrahlen besitzen einheitliche Energie. Die Comptonelektronen zeigen dagegen, auch wenn die auslösenden Röntgenstrahlen nur eine einzige Wellenlänge enthalten, eine breite Geschwindigkeitsverteilung. Dazu kommt noch, daß das Röntgenspektrum eines Betatrons sich über ein großes Wellenlängenintervall erstreckt; der Intensitätsschwerpunkt liegt bei etwa 5 MeV für ein 15 MeV Betatron. Bei der Durchsicht der Literatur gewinnt man den Eindruck, daß den chemischen Fehlerquellen mehr Beachtung geschenkt wird als den Fehlermöglichkeiten der Energiebestimmung. Die folgenden Untersuchungen sollen besonders in dieser Hinsicht einen Beitrag liefern.

Als Ausgangslösung diente eine mit Luft gesättigte 0,8 n schwefelsaure 10^{-3} molare $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 (H_2O)$ -Lösung; von sensibilisierenden Zusätzen, wie z. B. höheren Alkoholen, wurde abgesehen. Nach der Bestrahlung wurde $KSCN$ zugegeben und der Thiocyanatkomplex photometrisch bei 4800 Å bestimmt³. Die Eichung der Extinktionskurve zur Ermittlung des absoluten Betrages der Fe -III-Menge wurde sowohl durch Auflösen von sehr reinem Fe_2O_3 (nach BRANDT) als auch durch Oxydation von $FeSO_4$ (p. a. Merck) vorgenommen. Der mittlere Fehler des Mittelwertes aus je 5 Bestrahlungen lag immer in den Grenzen $\pm 1,0\%$, unabhängig davon, ob Cu -, Mo - oder Ag -Strahlung benützt wurde.

Die Küvette aus Plexiglas, deren Innenflächen mit Polystyrol überzogen waren, und die kleine Ionisationskammer wurden mit Hilfe einer Schlittenführung nacheinander an den gleichen Ort im Strahlenbündel

² D. V. CORMACK und H. E. JOHNS, Brit. J. Radiol. 25 (1952) 369.

³ Von einer Temperaturkorrektion konnte abgesehen werden, da die Photometrierung im Temperaturbereich $19 \pm 2^\circ C$ erfolgte.

gebracht. Dies war zulässig, weil die Intensität des Röntgenstrahlenbündels durch sekundärseitige Stabilisierung von Strom und Spannung auf Bruchteile eines Prozentes konstant blieb, sobald die Anlage⁴ eingelaufen war. Die elektrische Meßanordnung der Ionisationskammer und die Röntgenanlage wurden ein bis zwei Stunden vor Beginn der Versuche eingeschaltet. Um eine Extinktion von 0,3 bis 0,4 zu erreichen, mußte bei den Feinstrukturrohren 60 bis 90 Minuten, bei der 200 kV Röntgenstrahlung und bei den 15 MeV Elektronenstrahlen nur wenige Minuten bestrahlt werden. Die Betriebsspannung wurde im ersten Fall so nieder gehalten, daß sie das $1\frac{1}{2}$ -fache der Mindest-erregungsspannung der betreffenden Eigenstrahlung nicht überschritt. Dadurch wird das Bremsspektrum auf ein Mindestmaß herabgesetzt. Für die Ionisationsmessungen an den Strahlungen von 0,5 bis 1,5 Å wurde eine „Weichstrahlkammer“⁵ verwendet. Sie bestand aus einem ausgebohrten Plexiglaskörper; das Fenster für den Strahleneintritt bestand aus einer 40 μ dicken Polyäthylenfolie mit Graphitüberzug. Für die harten Röntgenstrahlen und die Elektronenstrahlen wurde eine in der medizinischen Röntgentechnik übliche Fingerhutkammer⁶ aus Luftwändematerial benützt; diese wurde bei 15 MeV Elektronenstrahlen mit einer von G. BREITLING für Ionisationsmessungen⁶ an Elektronenstrahlen gebauten flachen, scheibenförmigen Kammer verglichen. Die beiden technischen Kammern wurden in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt⁷ unter den Betriebsbedingungen in Röntgeneinheiten geeicht. Da die Angabe der Halbwertschicht keine ausreichende Charakterisierung im langwelligen Röntgengebiet darstellt, wurde die Eichung an Feinstrukturrohren gleicher Bauart mit verschiedenen Anoden unter Verwendung der bei den chemischen Versuchen benützten Filter durchgeführt. Zur Kontrolle der Fingerhutkammer dienten Parallelmessungen mit einer in den USA geeichten Victoreen-Ionisationskammer⁸. Auf die nur wenig verschiedenen Ergebnisse wird später zurückgekommen werden.

Unter den Fehlerquellen ist an erster Stelle zu nennen die ungleichmäßige Intensitätsverteilung im Primärstrahlenbündel der Röntgen-

⁴ Mikro-111-Röntgenapparat von C. H. F. MÜLLER, Hamburg.

⁵ Simplex-Dosimeter (Hersteller: Phys.-Techn. Werkstätten Freiburg).

⁶ Vgl. G. BREITLING, Z. Physik. (im Druck) und R. GLOCKER, Z. Physik **143** (1955) 191.

⁷ Herrn Reg.-Rat Dr. HÜBNER danken wir auch an dieser Stelle für seine große Mühe.

⁸ Hersteller: Victoreen-Corporation Cleveland (Ohio).

röhren mit verschiedenen Anoden⁹. Diese Inhomogenität beeinflusst das Versuchsergebnis, weil die bestrahlten Flächen der Weichstrahlkammer (8 mm Blendendurchmesser) und der bisher benützten Plexigasküvette (Innendurchmesser 37 mm) verschieden sind. Die Intensität wurde von Punkt zu Punkt in 40 cm Fokusabstand unter enger Ausblendung gemessen (Abb. 1). In der Richtung (b) ist die Intensität über eine Strecke von 5 cm hin konstant, während in der dazu senkrechten Richtung (a) besonders bei der Ag-Röhre eine beträchtliche

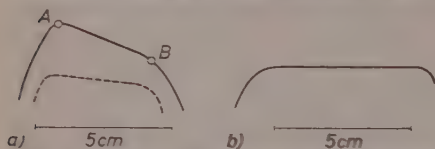


Abb. 1. Intensitätsverteilung im Primärstrahlenbündel von Feinstrukturröntgenröhren. — Ag-Röhren, - - - - - Mo-Röhre

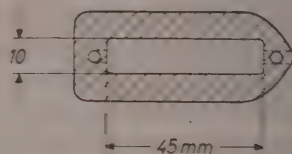


Abb. 2.
Bestrahlungsküvette für langwellige Röntgenstrahlen

Intensitätsänderung (rund 9% zwischen den Punkten A und B) auftritt. Um eine möglichst gleiche Intensität innerhalb der bestrahlten Fläche zu erhalten, wurde eine Küvette aus Polystyrol von länglicher Form (Abb. 2) angefertigt. Die Längsachse wurde parallel zur Richtung (b) eingestellt. Die Intensitätsänderung in der Querrichtung wurde durch einen aus den oben erwähnten Punktmessungen ermittelten Korrekturfaktor berücksichtigt. Die Küvette, deren Oberseite mit einer 40 μ Polystyrolfolie abgedeckt war, hatte ein Volumen von 0,895 ml. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht betrug 2,0 mm. Die Einfüllstutzen wurden während der Bestrahlung mit Tantalblech abgedeckt; die in den Kanälen befindliche Flüssigkeitsmenge hat eine Überschiebt von 1 mm Kunststoff und würde daher eine andere Strahldosis erhalten als das eigentliche Meßvolumen. Diese Bauart machte eine Verwendung der Küvette im harten Röntgengebiet und für schnelle Elektronenstrahlen unmöglich. Hier war die früher entwickelte runde Küvette mit 2,0 ml Volumen und 2,0 mm Schichtdicke der Flüssigkeit besser geeignet. Beide Küvetten wurden bei 200 kV Röntgenstrahlen und 0,5 mm Kupferfilter miteinander verglichen; die gemessenen Fe-III-Mengen, bezogen auf die Volumeneinheit, erwiesen sich als gleich groß.

⁹ Metalix-Feinstrukturrohre von C. H. F. Müller, Hamburg.

Für schnelle Elektronenstrahlen gibt es ähnlich wie für ultraharte Röntgenstrahlen an der Grenze zwischen Luft und einem festen Stoff einen „Übergangseffekt“ (build up factor), der zur Folge hat, daß die Intensität an der Grenzfläche einen etwas geringeren Wert annimmt als in den anliegenden tieferen Schichten. Dieses Übergangsgebiet erstreckt sich bei ultraharten Röntgenstrahlen über eine Strecke von einigen Zentimeter, bei schnellen Elektronenstrahlen dagegen nur über einige Millimeter. Um für die Berechnung der Sekundärelektronenausbeute¹⁰, die in die Auswertung der chemischen Versuche eingeht, definierte Verhältnisse zu haben, wurde der 0,5 mm dicken Vorderwand der großen Küvette eine 0,2 mm dicke Plexiglasfolie vorgeschaltet. Die Elektronenstrahlen hatten dann bis zum Erreichen der Oberfläche der Lösung dieselbe Schichtdicke zu durchdringen wie beim Eintritt in den Luftraum der Ionisationskammer, deren Wandstärke 0,7 mm Kunststoff betrug. Trotz sorgfältigster Reinigung der Küvetten mit dreifach destilliertem Wasser traten zwischendurch abweichende Werte auf. Die Störursache konnte dadurch behoben werden, daß die Küvetten mit Lösung gefüllt eine halbe Stunde bestrahlt wurden, ehe die eigentliche Versuchslösung eingegossen wurde.

Da die kalorimetrische Methode im normalen Röntgengebiet zu unempfindlich ist, muß die in Photo- und Comptonelektronenenergie transformierte Röntgenenergie aus einer Ionisationsmessung mit einer in Röntgeneinheiten geeichten Kammer rechnerisch ermittelt werden. Wird die Arbeit zur Bildung eines Ionenpaares in Luft mit 34 eV angesetzt, so bedeutet ein Röntgen, daß in 1 g Luft 87,7 erg Energie von Photo- und Comptonelektronen erzeugt wird. Aus dem Wirkungsgesetz¹¹ der Röntgenstrahlen ergibt sich dann folgende Gleichung für die in 1 g Lösung erzeugte Energie von Photo- und Comptonelektronen:

$$E_0 = 87,7 \cdot N F \frac{(1 - e^{-\mu d})_{\text{Lös.}}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Lös.}}} \frac{\left(\frac{\tau + \sigma_A}{\rho}\right)_{\text{Lös.}}}{\left(\frac{\tau + \sigma_A}{\rho}\right)_{\text{Luft}}}$$

Dabei bedeutet N die Zahl der gemessenen Röntgen, F die bestrahlte Oberfläche der Flüssigkeitsschicht von der Dicke d cm; ρ ist die Dichte, μ der Schwächungskoeffizient, τ der Photoabsorptionskoeffizient, σ_a der Comptonabsorptionskoeffizient; es sind lauter Größen, die zahlenmäßig angegeben werden können, wenn die chemische Zusammensetzung

¹⁰ R. GLOCKER, Z. Physik **143** (1955) 191.

¹¹ R. GLOCKER, Z. Physik **43** (1927) 827; **46** (1928) 764.

der Lösung bekannt ist. Eine Frage, die bisher in der Literatur nicht diskutiert ist, verdient aber Beachtung; wie genau sind die Zahlenwerte der physikalischen Koeffizienten μ , τ , σ_A bekannt? Der Koeffizient σ_A kann aus der KLEIN-NISHINA-Formel mit großer Genauigkeit berechnet werden. Die Schwächungskoeffizienten μ sind gemessen worden. Es werden meist die von VICTOREEN¹² auf Grund eines großen experimentellen Materiales ausgeglichenen Werte benützt. Umfassende Meßreihen sind von ALLEN¹³ durchgeführt worden. Durch Abzug des totalen Streukoeffizienten nach KLEIN-NISHINA ergeben sich die Werte für τ . Ein anderer Weg ist von WHITE beschritten worden; die Photoabsorptionskoeffizienten τ werden theoretisch berechnet, und durch Addition des totalen Streukoeffizienten σ werden die Schwächungskoeffizienten μ erhalten. Die neuesten Zahlen hierfür sind in dem kürzlich erschienenen Bericht¹⁴ der Internationalen Kommission für radiologische Einheiten enthalten.

Tabelle 1. Berechnung der G -Werte unter Benützung von Zahlenangaben verschiedenen Ursprunges für die physikalischen Koeffizienten

Wellenlänge	1,54 Å	0,71 Å	0,56 Å
VICTOREEN	14,5	15,3	15,9
ALLEN	13,8	14,5	15,2
ICRU-Bericht	13,9	15,5	16,2
Mittel	14,1	15,1	15,7

Bei allen drei Meßreihen steigen die G -Werte mit abnehmender Wellenlänge leicht an. Die Absolutwerte sind etwas verschieden; es erscheint am besten, das Mittel als Resultat zu nehmen. Noch größer sind die Unterschiede, wenn die Koeffizienten für einen Stoff allein, z. B. für Sauerstoff, betrachtet werden. In den Zahlen der Tab. 1 geht ja das Verhältnis aus den Koeffizienten der Lösung zu denen der Luft ein. Man muß sich hüten, Werte verschiedenen Ursprunges zu kombinieren, z. B. die Koeffizienten für Luft dem ICRU-Bericht zu entnehmen und für die Lösung Zahlen aus den ALLENSchen Messungen zu verwenden. Bei der Berechnung von μ , τ , ... für die Lösung muß der

¹² I. A. VICTOREEN, J. appl. Physics **20** (1949) 1141.

¹³ Siehe A. H. COMPTON und S. K. ALLISON „X-Rays in Theory and Experiment“. Van Nostrand, New York, S. 800ff.

¹⁴ Handbook 62 Nat. Bureau of Standards Washington (USA) 1957 (ICRU-Bericht).

Schwefelsäuregehalt, wie schon früher erwähnt¹⁵, mitberücksichtigt werden. In den G -Werten steckt der Zahlenwert für die Ionisierungsarbeit in Luft, der früher allgemein zu 32,5 eV angenommen wurde. Auf Grund von neueren Messungen wird jetzt vom ICRU-Bericht 34 eV empfohlen; daraus ergibt sich der Zahlenfaktor 87,7 in der oben aufgeführten Gleichung. Bei der Auswertung der Versuche mit schnellen Elektronenstrahlen ist das Bremsvermögen der Elemente einzusetzen, wobei für feste und flüssige Stoffe, im Gegensatz zu den Gasen, noch die sogenannte Polarisationskorrektur anzubringen ist. Über die Einzelheiten wurde an anderer Stelle¹⁶ bereits berichtet.

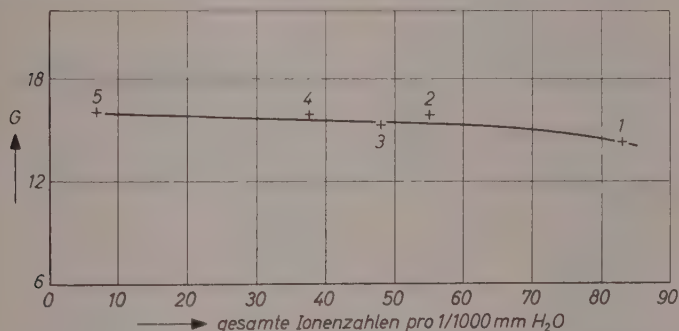


Abb. 3. Gemessene G -Werte als Funktion der Ionendichte

1 1,54 Å 2 0,15 Å 3 0,71 Å 4 0,56 Å 5 15 MeV Elstr.

Die neu bestimmten G -Werte sind in der ersten Reihe der Tab. 2 aufgeführt. Wird der Auswertung die Ionisationsmessung mit dem VICTOREEN-Dosimeter zugrunde gelegt, so ergibt sich $G = 15,3$ für 200 kV Röntgenstrahlen und $G = 16,0$ für 15 MeV Elektronenstrahlen. Die Abweichung von den Tabellenwerten ist gering, sie liegt bei beiden Strahlungen in der gleichen Richtung.

Einen guten Überblick gibt die Abb. 3, in der die G -Werte in Abhängigkeit von der Ionendichte aufgetragen sind. Wegen der lang-samen Comptonelektronen schiebt sich der Meßpunkt für 0,15 Å zwischen die Punkte für 1,54 Å und 0,71 Å ein. Die G -Werte im Bereich der Ionendichten 6 bis 60 sind praktisch konstant, während im lang-welligen Gebiet 1,54 Å (entsprechend einer Ionendichte von etwa 80)

¹⁵ S. RÖSINGER, Z. physik. Chem. Neue Folge **10** (1957) 310. Abb. 1.

¹⁶ R. GLOCKER, Z. Physik **143** (1955) 197 und S. RÖSINGER, Z. physik. Chem. Neue Folge **10** (1957) 310.

Tabelle 2. *G*-Werte von
(Ionisationsmessungen, *G*-Werte umge-

Beobachter	Röntgenstrahlen				Co^{60} γ -Str.
GLOCKER, MESSNER und RÖSINGER 1957	1,54 Å 14,1	0,71 Å 15,1	0,56 Å 15,7	0,15 Å _{eff} 15,7	—
ZSULA, LUIZZI und LAUGHLIN ¹⁷ 1957		—			15,7
HAYBITTLE, SAUNDERS und SWALLOW ¹⁸ 1956	60 kV- (ungef.) 13,1	100 kV- (0,65 mm Al) 14,7	220 kV (0,65 mm Al) 15,0		15,5
COTTIN und LEFORT ¹⁹ 1956	1,54 Å 13,4		1,15 Å _{eff} 14,15		—
ZUPPINGER-MINDER ²⁰ 1956		250 kV (0,25 mm Cu) 16,1			—
FARMER ²¹ RIGG und WEISS 1954/55		200 kV 16,0			—
CORMACK, HUMMEL, JOHNS und SPINKS ²² 1954/55		—			16,9
WEISS, BERNSTEIN und KUPER ²³ 1954		—			—
EHRENBERG und SAELAND ²⁴ 1954	175 kV (0,5 mm Cu + 1 mm Al) 16,6				—
FREEMANN ²⁵ 1953		—			16,6
HOCHANADEL und GORMLEY ²⁶ 1953		—			15,6 (Kalor.) 15,7
CHAPIRO, BOAG, EBERT und GRAY ²⁷ 1953	37 kV (Mo-Anode; 2,5 mm Al) 20,3				Ra (γ -Str.) 20,1
HARDWICK ²⁸ 1952		—			19,5
MILLER ²⁹ 1952		—			Ra (γ -Str.) 19,0

Eisensulfatlösungen

rechnet auf 34 eV Ionisierungsarbeit)

Ultraharte Röntgenstrahlen	Schnelle Elektronen- strahlen		Kalorimetrische und Ladungsmessungen	
—	15 MeV 16,0			
—	6,3 MeV 15,5	16 MeV 15,7	2 MeV 15,5	1—2 MeV 15,6 SCHULER und SALDICK und ALLEN ³⁰ ALLEN ³¹ (Ladungsmessungen)
30 MeV 16,3	—			
31 MeV 17,0	—			
—	—			
23 MeV 16,2	—			
2 MeV 16,0	—			
—	—			
23 MeV 15,6	—			
—	—		Co ⁶⁰ (Kalor.) 15,8 LAZO, DEWHURST und BURTON ³² 1954	
1,2 MeV 20,9	—			
—	P ³² 20,2	S ³⁵ 19,3	E _{Mittel} = 0,70 MeV P ³² E _{Mittel} = 0,05 MeV S ³⁵ Co ⁶⁰ (Kalor.) 20,2 DAVISON, GOLDBLITH, PROCTOR und BATES ³³ 1953	
1,2 MeV 20,2	—			

ein Rückgang zu beobachten ist. Eine ähnliche Tendenz zeigt die Meßreihe von HAYBITTLE, SAUNDERS und SWALLOW in der dritten Reihe der Tab. 2. Ein unmittelbarer Vergleich mit den eigenen Meßergebnissen ist nicht möglich, da dort eine schwach gefilterte Bremsstrahlung mit breitem Spektrum verwendet wurde und eine Angabe der Halbwertschicht fehlt.

Wie die Zusammenstellung in Tab. 2 zeigt, sind bei der Mehrzahl der Beobachter die G -Werte für die γ -Strahlung von Co^{60} mit einer mittleren Energie von 1,2 MeV sowie für die ultraharten Röntgenstrahlen bis 30 MeV und für die Elektronenstrahlen bis 15 MeV praktisch gleich groß. Die Zahlen liegen zwischen 15 und 16 bei den neueren Arbeiten, während früher Zahlen bei 20 angegeben wurden. Die niederen Werte werden durch neuere kalorimetrische Bestimmungen an Co^{60} und durch Ladungsmessungen an Elektronenstrahlen bestätigt. Man kann demnach für Dosismessungen bei Röntgenstrahlen, die kurzwelliger sind als etwa 1 Å, sowie bei ultraharten Röntgenstrahlen und schnellen Elektronenstrahlen bis mindestens 30 bzw. 15 MeV einen

Fußnoten zu Tabelle 2

- ¹⁷ J. ZSULA, A. LUIZZI und J. S. LAUGHLIN, Priv. Mitt. (1957).
- ¹⁸ J. L. HAYBITTLE, R. D. SAUNDERS und A. J. SWALLOW, J. chem. Physics **25** (1956) 1213.
- ¹⁹ M. COTTIN und M. LEFORT, J. Chim. physique **53** (1956) 267.
- ²⁰ A. ZUPPINGER, Radiol. clin. [Basel] **24** (1955) 347.
- ²¹ F. T. FARMER, T. RIGG und J. WEISS, J. chem. Soc. [London] (1954) 3248.
- ²² D. V. CORMACK, R. W. HUMMEL, H. E. JOHNS und I. W. SPINKS, J. chem. Physics **22** (1954) 6; **23** (1955) 162.
- ²³ J. WEISS, W. BERNSTEIN und J. B. H. KUPER, J. chem. Physics **22** (1954) 1593.
- ²⁴ L. EHRENBERG und E. SÆLAND, Jener-Publ. Nr. 8 (1954).
- ²⁵ G. R. FREEMAN, A. B. VAN CLEAVE und I. W. T. SPINKS, Canad. J. Chem. **31** (1953) 448.
- ²⁶ C. J. HOCHANADEL und J. A. GORMLEY, J. chem. Physics **21** (1953) 880.
- ²⁷ A. CHAPIRO, I. W. BOAG, M. EBERT und L. H. J. GRAY, J. Chim. physique **50** (1953) 468.
- ²⁸ T. J. HARDWICK, Discuss. Faraday Soc. **12** (1952) 203.
- ²⁹ N. MILLER, J. chem. Physics **18** (1950) 79.
- ³⁰ G. H. SCHULER und A. O. ALLEN, J. chem. Physics **24** (1956) 54.
- ³¹ J. SILDICK und A. O. ALLEN, J. chem. Physics **22** (1954) 438.
- ³² R. LAZO, H. P. DEWHURST und M. BURTON, J. chem. Physics **22** (1954) 1370.
- ³³ S. DAVISON, S. A. GOLDBLITH, B. E. PROCTOR, M. KAVEL und CH. J. BATES, Nucleonics **11** Nr. 7 (1953) 22.

einheitlichen G -Wert von 15,5 verwenden, ohne einen großen Fehler zu machen.

Von welcher Ionendichte an ein stärkerer Abfall der G -Werte einsetzt, ist noch nicht genau bekannt. Nach den Beobachtungen von HARDWICK, die sich auf die β -Strahlenemission von radioaktiven Zusätzen zu der Lösung stützen, ist der Abfall in dem Elektronen-Energiebereich 8 bis 17 keV etwa doppelt so groß als nach den eigenen Messungen mit den Röntgenwellenlängen 1,54 Å und 0,71 Å, denen die Photoelektronenenergien 8 bzw. 17 keV zuzuordnen sind. Bei Bestrahlung mit Protonen und α -Teilchen, welche Ionendichten von mehr als 1000 liefern, wird $G = 6$ gefunden (EHRENBERG und SAELAND); bei Spaltprodukten schwerer Kerne mit Ionendichten von der Größenordnung 10 000 geht G auf den Wert 3 zurück. In diesem Bereich ist der Einfluß der Ionendichte sehr stark ausgeprägt.

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU, Stuttgart, danken wir vielmals für chemische Beratung, ebenso Herrn Dozent Dr. BREITLING für seine Hilfe bei den Messungen an der Tübinger Siemens-Elektronenschleuder, deren Benützung von Herrn Prof. Dr. BAUER in freundlicher Weise gestattet wurde. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch ihre Unterstützung die Durchführung der Arbeit ermöglicht.

Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart und

Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart

Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles

By

NOBORU MATAGA and KITISUKE NISHIMOTO

With 7 figures

(Received 18. 6. 57)

Summary

Electronic structure and spectra of some nitrogen heterocycles were studied using semiempirical LCAO SCF MO method. Excitation energies and oscillator strengths of transitions to lower excited states were calculated. It has become clear that the replacement of $-CH=$ with $-N=$ can be regarded as small perturbation by comparing the SCF MO's with the naive MO's obtained by assuming an appropriate value of α_N , the Coulomb integral at nitrogen atom. The cause of the intensification of 1L_b bands in nitrogen heterocycles was investigated on the basis of the SCF MO's and configuration interaction calculation.

I. Introduction

The electronic absorption spectra of nitrogen heterocycles are very similar to those of the corresponding aromatic hydrocarbons, at least in their excitation energies, although the intensities of 1L_b bands are considerably strengthened by the replacement of $-CH=$ with $-N=$. ZANKER¹ has made a classification of the spectra of nitrogen heterocycles in analogy to those of aromatic hydrocarbons. Theoretical investigation of these features of the spectra of nitrogen heterocycles has been made only in the approximation of naive MO^{2, 3}. Recently, some semiempirical theoretical methods have been proposed which are designed for the correlation and prediction of the lower electronic absorption bands and other properties of unsaturated molecules, and applied to aromatic hydrocarbons^{4, 5, 6}.

¹ V. ZANKER, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 52.

² G. P. NORDHEIM and H. SPONER, J. chem. Physics **20** (1952) 285.

³ H. TSUBOMURA, J. chem. Soc. Japan **78** (1957) 293.

⁴ a) R. PARISER and R. G. PARR, J. chem. Physics **21** (1953) 466; b) *ibid.* **21** (1953) 767; c) *ibid.* **23** (1955) 711; d) R. PARISER, *ibid.* **24** (1956) 250.

⁵ J. A. POPLI, Proc. physic. Soc. A **68** (1955) 81.

⁶ PARISER and PARR^{4b} have calculated also the electronic spectra of nitrogen heterobenzenes. They have used, however, the MO's of benzene for the nitrogen heterobenzenes.

We will apply these theoretical methods to the interpretation of the electronic spectra of nitrogen heterocycles, and give a theoretical ground to the beautiful classification made by ZANKER.

II. Outline of Theoretical Method

A. Formulation

The theoretical method is based on the framework of the LCAO SCF MO method developed by Roothaan^{6a}, including configuration interaction, with only the π -electrons considered explicitly. Its computation procedure is similar to that of Pople⁷. The wave function ψ_0 for the π -electron in the ground state was taken as a Slater determinant built up from orthogonal molecular orbitals $\psi_1 \dots \psi_m$ which are themselves linear combinations of $2p\pi$ atomic orbitals $\varphi_1 \dots \varphi_{2m}$ of carbon or nitrogen,

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \varphi_{\mu}. \quad (1)$$

The coefficients $c_{i\mu}$ are chosen to minimize the electronic energy,

$$E = \int \chi_0 H \chi_0 d\tau \quad (2)$$

where H is the complete electronic Hamiltonian

$$H = \sum_i H_i^{core} + \sum_{i < j}^{2m} (e^2/r_{ij}). \quad (3)$$

The general set of equations for $c_{i\mu}$ which has been given by Roothaan^{6a} can be reduced to the following eigenvalue equations, by some simplifying approximations about the integrals that arise^{5,7}.

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{i\nu} = \epsilon_i c_{i\mu} \quad (4)$$

where

$$F_{\mu\mu} = \alpha_{\mu} + \frac{1}{2} p_{\mu\mu} (\mu\mu | \mu\mu) + \sum_{\kappa (\neq \mu)} (p_{\mu\kappa} - 1) (\mu\mu | \kappa\kappa) \quad (5)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} p_{\mu\nu} (\mu\mu | \nu\nu) \quad (6)$$

$$p_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^m c_{i\mu} c_{i\nu} \quad (7)$$

^{6a} C. C. J. Roothaan, Rev. mod. Physics **23** (1951) 61.

⁷ J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 1375.

$(\mu\mu|vv)$ is the interelectronic Coulomb repulsion integral

$$(\mu\mu|vv) = \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\mu}(1) \varphi_{\nu}(2) dv_1 dv_2 \quad (8)$$

$(\mu\mu|\kappa\kappa)$ is the diagonal matrix element of φ_{μ} with respect to the potential due to nuclear charge and all the σ electrons associated with the atom κ , and

$$\alpha_{\mu} = \int \varphi_{\mu}^* \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{\mu} \right\} \varphi_{\mu} dv \quad (9)$$

$$\beta_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} = \int \varphi_{\mu}^* \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} V_{\alpha} \right\} \varphi_{\nu} dv. \quad (10)$$

When the self-consistent problem for the ground state has been solved by a cyclic process, the unoccupied orbitals $\varphi_{m+1} \cdots \varphi_{2m}$ can be used to construct configurational wave functions for excited states. We shall write ${}^1\chi_{i \rightarrow k}$ for the singlet configurational wave function in which one electron is excited from an occupied orbital φ_i to an unoccupied orbital φ_k . The corresponding triplet wave function will be written ${}^3\chi_{i \rightarrow k}$ and $({}^1\chi_{i \rightarrow k} | H | {}^1\chi_{j \rightarrow l})$ and $({}^3\chi_{i \rightarrow k} | H | {}^3\chi_{j \rightarrow l})$ represent the matrix elements of total Hamiltonian H by these wave functions. Then the excitation energies corresponding to the transition $i \rightarrow k$ are expressed as follows for singlet and triplet respectively:

$$\begin{aligned} E({}^1\chi_{i \rightarrow k}) &= ({}^1\chi_{i \rightarrow k} | H | {}^1\chi_{i \rightarrow k}) - (\chi_0 | H | \chi_0) \\ &= \varepsilon_k - \varepsilon_i - (ik | G | ik) + 2(ik | G | ki) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} E({}^3\chi_{i \rightarrow k}) &= ({}^3\chi_{i \rightarrow k} | H | {}^3\chi_{i \rightarrow k}) - (\chi_0 | H | \chi_0) \\ &= \varepsilon_k - \varepsilon_i - (ik | G | ik) \end{aligned} \quad (12)$$

where

$$(pq | G | rs) = \int \Psi_p^*(1) \Psi_q^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_r(1) \Psi_s(2) dv_1 dv_2. \quad (13)$$

The interconfigurational matrix elements may be written in a similar way

$$({}^1\chi_{i \rightarrow k} | H | {}^1\chi_{j \rightarrow l}) = 2(jk | G | li) - (jk | G | il) \quad (14)$$

$$({}^3\chi_{i \rightarrow k} | H | {}^3\chi_{j \rightarrow l}) = -(jk | G | il). \quad (15)$$

The transition moment between the ground state χ_0 and an excited state Ψ_i is defined by

$$M_{0i} = \int \chi_0^* M \Psi_i dv \quad (16)$$

where
$$\mathbf{M} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i. \quad (17)$$

e_i and \mathbf{r}_i are the charge and position vector of the i th charged particle, respectively, and Ψ_i is approximated by a linear combination of singly excited configuration functions $\chi_{i \rightarrow k}$'s. By the methods described by MULLIKEN and RIEKE⁸, the oscillator strength, f , is given by

$$f = 1.085 \cdot 10^{11} \omega_{0i} \sum_{\gamma=x,y,z} (M_{0i}^{\gamma})^2 \quad (18)$$

where ω_{0i} is the frequency of the transition in cm^{-1} .

B. Approximation of Integrals by Semiempirical Procedure

Molecular integrals appeared in eqs. (5) and (6) are approximated by semiempirical procedure analogous to, but somewhat different from that given by PARISER and PARR⁴.

(I) The value of α_{μ} was taken to be equal to $-I_{\mu}$, where I_{μ} is the ionization potential of the atom μ in the atomic valence state⁹. The off-diagonal elements of core Hamiltonian were taken from PARISER and PARR^{4b} for nearest neighbours and neglected for more distant neighbours: $\beta_{CC} = -2.388$ e. v., $\beta_{CN} = -2.576$ e. v. Throughout the present calculation, these values of $\beta_{\mu\nu}$'s were used.

When the bond distance becomes smaller, the binding energy due to π -electrons may become larger. The compression of σ -bond which accompanies the shortening of bond distance, however, may hamper the strengthening of π -bonding. Consequently, the values of $\beta_{\mu\nu}$'s may be approximately constant in small change of bond distance which is the case for nitrogen heterobenzenes.

(II) The semiempirical representation for two center Coulomb repulsion integral of the type $(\mu\mu|\nu\nu)$ was assumed as follows,

$$(\mu\mu|\nu\nu) = \frac{e^2}{a + r_{\mu\nu}} \quad (19)$$

where $r_{\mu\nu}$ is the interatomic distance between μ and ν atoms. Parameter a is determined in the following way using valence state ionization potential I_{μ} and electron affinity A_{μ} in the same valence state⁹.

(a) For the case of homonuclear two center, we put

$$\frac{e^2}{a} = (\mu\mu|\mu\mu) = I_{\mu} - A_{\mu}. \quad (20)$$

⁸ R. S. MULLIKEN and C. A. RIEKE, Rep. Progr. Physics 8 (1941) 231.

⁹ The values of ionization potentials and electron affinities in the valence state are taken from: H. O. PRITCHARD and H. A. SKINNER, Chem. Rev. 55 (1955) 745.

(b) For the case of heteronuclear two centers, i. e., for carbon and nitrogen, we take as $|e^{\frac{1}{2}}|$, simple arithmetic mean of $|e^{\frac{1}{2}}|$'s for carbon and nitrogen. Thus we find

$$a_{CC} = 1.328 \text{ \AA}, a_{CN} = 1.212 \text{ \AA} \text{ and } a_{NN} = 1.115 \text{ \AA}.$$

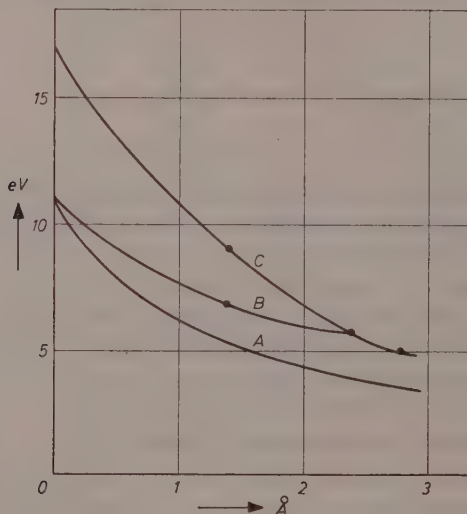


Fig. 1. A) $\frac{e^2}{a_{ee} + r_{\mu\nu}}$, B) PARISER^{4d}, C) Theoretical value¹⁰

The above expression for $(\mu\mu|vv)$ approaches continuously to classical formula of Coulomb repulsion, at a large separation of μ and v atoms. The value of $(\mu\mu|vv)$ for C—C is plotted against $r_{\mu\nu}$ in fig. 1 in comparison with the value given by PARISER^{4d} and also theoretically computed one using Slater's atomic orbital¹⁰.

Putting $\alpha_\mu = -I_\mu$ and $(\mu\mu|\mu\mu) = I_\mu - A_\mu$, eq. (5) becomes as follows

$$F_{\mu\mu} = -\frac{I_\mu + A_\mu}{2} + \sum_{\kappa} (p_{\kappa\kappa} - 1) (\mu\mu|\kappa\kappa) \quad (21)$$

$\frac{I_\mu + A_\mu}{2}$ is MULLIKEN's electronegativity in the valence state. Then, $F_{\mu\mu}$ may be regarded as a effective electronegativity of μ atom in the molecule. SANDORFY¹¹ has assumed that the Coulomb integral α of an

¹⁰ R. G. PARR, D. P. CRAIG and I. G. ROSS, J. chem. Physics **18** (1950) 1561.

¹¹ C. SANDORFY, Bull. Soc. chim. France **16** (1949) 615.

atom in naive MO theory is proportional to the electronegativity χ of the atom. It is evident, however, from eq. (21), that α depends on the valence state of the atom in the molecule. Moreover, it is not characteristic of the atom but depends on position in the molecular framework and charge shifts caused by the insertion of heteroatoms. Actually, α of an atom depends on the individual molecular structure into which the former is inserted.

III. Results and Discussion¹²

Calculated excitation energies for ethylene and benzene using above described semiempirical parameters are listed in Table I in comparison with observed values.

As illustrated in fig. 1, the agreement between calculated and observed values of excitation energies is very good, although the numerical values of $(\mu\nu|rr)$ used in the present calculation are somewhat different from those given by PARISER^{4b}. Then the self-consistent problem for nitrogen heterobenzenes: pyridine, pyrazine and s-triazine, has been solved. The SCF MO's and MO energies are collected in Table II.

Table I

Symmetry		Excitation Energy (eV)	
Group theory	Platt	Calc.	obs.
ethylene			
$^1B_{1u}$	1B_b	7.502	7.6 (a)
$^3B_{1u}$	3B_b	2.058	3 ~ 5 (a)
benzene			
$^1B_{2u}$	1L_b	4.900	4.9 (a)
$^1B_{1u}$	1L_a	6.130	6.0 (a)
$^1E_{1u}$	1B	6.960	7.0 (a)
$^3B_{2u}$	3L_b	4.900	4.9 (b)
$^3B_{1u}$	3L_a	3.169	3.8 (a)
$^3E_{1u}$	3B	4.034	4.2 (b)

(a) see ref. 4b)

(b) see ref. 4d)

¹² Since the completion of this work it has come to the attention of authors, that a theoretical approach quite similar to the present one has been used by R. McWEENY and T. E. PEACOCK, Proc. phys. Soc., Sect. A 70 (1957) 41, which reaches some of the same conclusions as here.

Table II

Sym- metry	ε_i (eV)	SCF MO's
Pyridine		
b_2	$-14.318 \psi_1 = 0.4208 (\varphi_1 + \varphi_5) + 0.3540 (\varphi_2 + \varphi_4) + 0.3219 \varphi_3 + 0.5400 \varphi_6$	
b_2	$-11.435 \psi_2 = 0.1815 (\varphi_1 + \varphi_5) - 0.3610 (\varphi_2 + \varphi_4) - 0.6113 \varphi_3 + 0.5475 \varphi_6$	
a_2	$-10.763 \psi_3 = 0.4970 (\varphi_1 - \varphi_5) + 0.5030 (\varphi_2 - \varphi_4)$	
b_2	$-1.577 \psi_4 = 0.3383 (\varphi_1 + \varphi_5) + 0.2728 (\varphi_2 + \varphi_4) - 0.5893 \varphi_3 - 0.5244 \varphi_6$	
a_2	$-1.290 \psi_5 = 0.5030 (\varphi_1 + \varphi_5) - 0.4970 (\varphi_2 - \varphi_4)$	
b_2	$1.638 \psi_6 = 0.4189 (\varphi_1 + \varphi_5) - 0.4156 (\varphi_2 + \varphi_4) + 0.4118 \varphi_3 - 0.3662 \varphi_6$	
Pyrazine		
b_{2n}	$-14.779 \psi_1 = 0.3780 (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_5) + 0.4629 (\varphi_3 + \varphi_6)$	
b_{3g}	$-12.336 \psi_2 = 0.2620 (\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_4 + \varphi_5) - 0.6022 (\varphi_3 - \varphi_6)$	
b_{1g}	$-10.790 \psi_3 = 0.5000 (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5)$	
b_{2u}	$-1.876 \psi_4 = 0.3196 (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_5) - 0.5345 (\varphi_3 + \varphi_6)$	
a_{1u}	$-1.334 \psi_5 = 0.5000 (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_5)$	
b_{3g}	$1.533 \psi_6 = 0.4258 (\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_4 + \varphi_5) + 0.3705 (\varphi_3 - \varphi_6)$	
s-Triazine		
a_2''	$-15.236 \psi_1 = 0.3820 (\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_5) + 0.4230 (\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_6)$	
e''	$\begin{cases} -12.083 \psi_2 = 0.2499 (\varphi_1 - 2\varphi_3 + \varphi_5) - 0.3229 (\varphi_2 + \varphi_4 - 2\varphi_6) \\ -12.083 \psi_3 = 0.4328 (\varphi_1 - \varphi_5) + 0.5592 (\varphi_2 - \varphi_4) \end{cases}$	
a_2''	$\begin{cases} -1.705 \psi_4 = 0.5592 (\varphi_1 - \varphi_5) - 0.4328 (\varphi_2 - \varphi_4) \\ -1.705 \psi_5 = 0.3229 (\varphi_1 - 2\varphi_3 + \varphi_5) + 0.2499 (\varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_6) \end{cases}$	
	$1.453 \psi_6 = 0.4330 (\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_5) - 0.3820 (\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_6)$	

Roughly speaking, these SCF MO's are fairly close to the naive MO's obtained by ordinary procedure, assuming the Coulomb integral at nitrogen atom, α_N , to be equal to $\alpha + 0.5\beta$. However, the features of depressions and splittings of SCF MO energy levels caused by hetero-replacement are remarkably different from those in the naive MO's as illustrated in figs. 2 and 3. In SCF MO's, the depressions in occupied orbitals are far greater compared with those in vacant orbitals, in contradistinction to that the depressions in naive MO energy levels are nearly the same in the occupied as well as in the vacant orbitals. Of course, this result may be ascribed to the screening effect in the self-consistent potential field where the electronic interaction is considered explicitly.

As has been shown by Roothaan⁶, the LCAO SCF orbital energies represent a good approximation to the ionization potentials of the

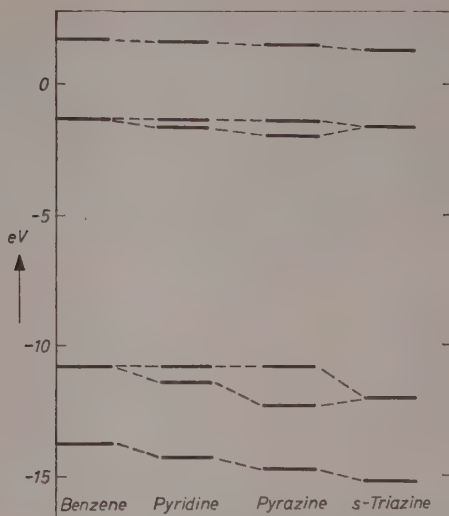


Fig. 2. SCF MO energies of nitrogen heterobenzenes

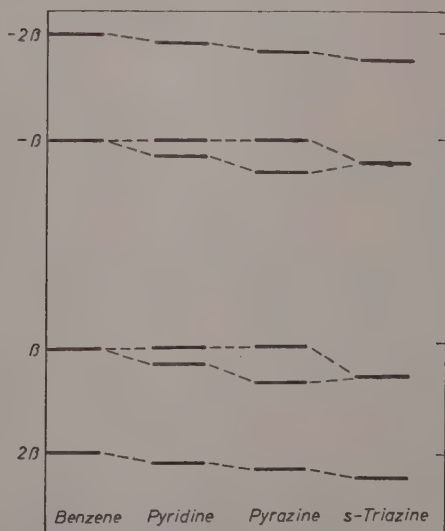


Fig. 3. Naive MO energies of nitrogen heterobenzenes

corresponding electron shells of the molecule. In dealing with the ionization potentials, we have chosen the ionization potential of benzene as standard. After the difference of the observed and calculated values of ionization potential of benzene, $\Delta I = I_{\text{obs. benz.}} - I_{\text{calc. benz.}}$, has been added to the calculated values of the ionization potentials of nitrogen heterobenzenes, the latter are compared with the observed values. The calculated values used here are the simple arithmetic mean of the first and second ionization potentials, and the observed values are those obtained by the method of electron impact.

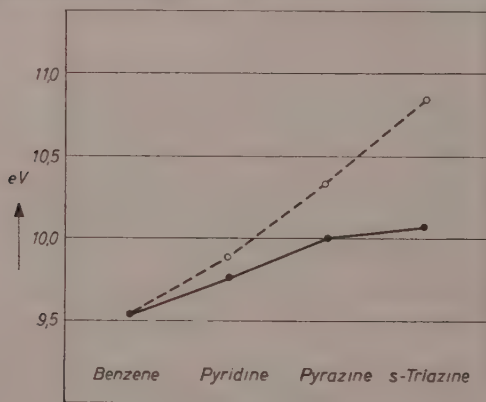


Fig. 4.

----- Calculated ——— Observed.

benzene: J. D. MORRISON and A. J. C. NICHOLSON, *J. chem. Physics* **20** (1952) 1021.

pyridine: H. BABA, I. OMURA and K. HIGASI, *Bull. chem. Soc. Japan* **29** (1956) 521.

pyrazine and s-triazine: K. HIGASI, I. OMURA and H. BABA, *ibid.*, to be published

In the ordinary method of electron impact, the observed values may be probably the average of the first and second ionization potential, in the case of these molecules*.

As indicated in fig. 4, the calculated values show systematic deviations from the observed. A probable interpretation for this deviations may be as follows. The interaction between the occupied orbitals of π - and non-bonding electrons, respectively, which is not considered explicitly in the present calculation, may elevate the former and

* We are grateful to Dr. H. BABA of Hokkaido University for his illuminating discussions on the observed ionization potentials of these molecules.

depress the latter. This interaction may become larger in the order, pyridine, pyrazine and s-triazine, leading to the deviations as shown in fig. 4. There may be also a possibility, however, that the observed ionization potential in the case of s-triazine originates mainly from the non-bonding electrons.

The excited state wave functions, energies of configurations and the values of interconfigurational matrix elements for singlet are given in Table III.

Table III*
Pyridine

$\Psi(^1B_1^+) = 0.5720\ ^1\chi_{3\rightarrow4} + 0.8202\ ^1\chi_{2\rightarrow5}$	$E(^1\chi_{2\rightarrow5}) = 6.456$
$\Psi(^1B_1^-) = 0.8202\ ^1\chi_{3\rightarrow4} - 0.5720\ ^1\chi_{2\rightarrow5}$	$E(^1\chi_{3\rightarrow4}) = 5.712$
	$(^1\chi_{3\rightarrow4} H ^1\chi_{2\rightarrow5}) = 1.008$
$2(34 G 43) - (34 G 34) = -3.474, 2(25 G 52) - (25 G 25) = -3.689$	
$\Psi(^1A_1^+) = 0.8688\ ^1\chi_{3\rightarrow5} + 0.495\ ^1\chi_{2\rightarrow4}$	$E(^1\chi_{2\rightarrow4}) = 6.932$
$\Psi(^1A_1^-) = 0.495\ ^1\chi_{3\rightarrow5} - 0.8688\ ^1\chi_{2\rightarrow4}$	$E(^1\chi_{3\rightarrow5}) = 6.545$
	$(^1\chi_{3\rightarrow5} H ^1\chi_{2\rightarrow4}) = -0.451$
$2(35 G 53) - (35 G 35) = -2.928, 2(24 G 42) - (24 G 24) = 2.926$	

Pyrazine

$\Psi(^1B_{1u}) = 0.9553\ ^1\chi_{3\rightarrow5} + 0.2956\ ^1\chi_{2\rightarrow4}$	$E(^1\chi_{2\rightarrow4}) = 7.613$
$\Psi(^1B_{1u}) = 9.2956\ ^1\chi_{3\rightarrow5} - 0.9553\ ^1\chi_{2\rightarrow4}$	$E(^1\chi_{3\rightarrow5}) = 6.221$
	$(^1\chi_{2\rightarrow4} H ^1\chi_{3\rightarrow5}) = -0.475$
$2(24 G 42) - (24 G 24) = -2.847, 2(35 G 53) - (35 G 35) = -3.235$	
$\Psi(^1B_{3u}) = 0.4064\ ^1\chi_{3\rightarrow4} + 0.9136\ ^1\chi_{2\rightarrow5}$	$E(^1\chi_{3\rightarrow4}) = 5.235$
$\Psi(^1B_{3u}) = 0.9136\ ^1\chi_{3\rightarrow4} - 0.4064\ ^1\chi_{2\rightarrow5}$	$E(^1\chi_{2\rightarrow5}) = 7.085$
	$(^1\chi_{3\rightarrow4} H ^1\chi_{2\rightarrow5}) = 1.025$
$2(34 G 43) - (34 G 34) = -3.679, 2(25 G 52) - (25 G 25) = -3.917$	

s-Triazine

$\Psi(^1A_3') = \frac{1}{\sqrt{2}} (^1\chi_{2\rightarrow4} - ^1\chi_{3\rightarrow5})$	$E(^1\chi_{2\rightarrow4}) = (^1\chi_{3\rightarrow5}) = 6.511$
$\Psi(^1E') = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (^1\chi_{2\rightarrow4} + ^1\chi_{3\rightarrow5}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (^1\chi_{2\rightarrow4} - ^1\chi_{3\rightarrow5}) \end{cases}$	$E(^1\chi_{3\rightarrow4}) = E(^1\chi_{2\rightarrow5}) = 7.198$
	$(^1\chi_{2\rightarrow4} H ^1\chi_{3\rightarrow5}) = 1.082$
$\Psi(^1A_1') = \frac{1}{\sqrt{2}} (^1\chi_{3\rightarrow4} + ^1\chi_{2\rightarrow5})$	$(^1\chi_{3\rightarrow4} H ^1\chi_{2\rightarrow5}) = -9.395$
$2(24 G 42) - (24 G 24) = 2(35 G 53) - (35 G 35) = -3.867$	
$2(24 G 43) - (34 G 34) = 2(25 G 52) - (25 G 25) = -3.180$	

* The energies are in unit of eV.

The configuration interactions between the excited configurations are illustrated in fig. 5, and the calculated excitation energies and oscillator strengths are collected in Table IV, in comparison with the observed values.

Table IV

Symmetry		Excitation calcd.	Energy (eV) obsd.	Oscillator calcd.	Strength obsd.
Group theory	Platt				
Pyridine					
$^1B_1^-$	1L_b	5.009	4.90 (a)	0.024	0.04 (a)
$^1A_1^+$	1L_a	6.248	6.17 (a)	0.026	0.10 (a)
$^1A_1^-$	1B_a	7.229	6.94 (a)	1.144	1.30 (a)
$^1B_1^+$	1B_b	7.159		1.244	
$^3B_1^-$	3L_b	5.236		0	
$^3A_1^+$	3L_a	3.284		0	
$^3A_1^-$	3B_a	4.146		0	
$^3B_1^+$	3B_b	3.920		0	
Pyrazine					
$^1B_{3u}^-$	1L_b	4.779	4.77 (b)	0.162	0.130 (c)
$^1B_{1u}^+$	1L_a	6.074		0.236	
$^1B_{3u}^+$	1B_b	7.541		0.989	
$^1B_{1u}^-$	1B_a	7.760		0.933	
$^3B_{3u}^-$	3L_b	5.963		0	
$^3B_{1u}^+$	3L_a	4.355		0	
$^3B_{3u}^+$	3B_b	3.397		0	
$^3B_{1u}^-$	3B_a	3.177		0	
s-Triazine					
$^1A_2'$	1L_b	5.429	5.62 (d)	0	0 (b)
$^1A_1'$	1L_a	6.803		0	
E'	1B	7.593			
$^3A_2'$	3L_b	5.429		0	
$^3A_1'$	3L_a	3.692		0	
$^3E'$	3B	4.561		0	

(a) L. W. PICKETT et al., J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 1618.

(b) F. HALVERSON and R. C. HIRT, J. chem. Physics **19** (1953) 711.

(c) See ref. 4b).

(d) R. C. HIRT, F. HALVERSON and R. G. SCHMITT, J. chem. Physics **22** (1954) 1148.

There is a satisfactory agreement in general between the calculated and observed excitation energies and oscillator strengths listed in Table IV. From the results given in Table III and fig. 5, it is clear that the configuration interaction plays a very important role for the determination of the spectra in these molecules, and the transitions are easily correlated to those in benzene.

The cause of the intensification of 1L_b band in a nitrogen heterocycle compared with the corresponding aromatic hydrocarbon, was ascribed qualitatively by MOFFITT¹³ for example, in the case of pyridine and benzene, to the mixing of unperturbed $^1B_{2u}$ state to which transition from the ground state is virtually forbidden, with some contribution

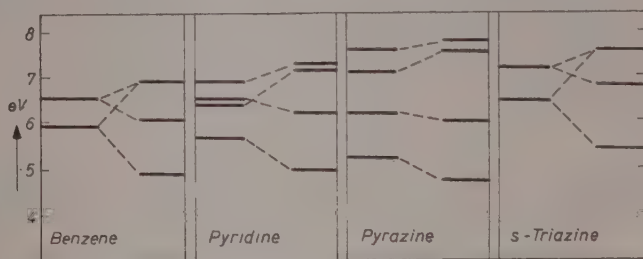


Fig. 5. Configuration interactions between the excited configurations of nitrogen heterobenzenes

from $^1E_{1u}$ state to which transition is strongly allowed. One of the present authors (N. M.)¹¹ also insisted the above described viewpoint, and TSUBOMURA³ has studied the problem in question, using antisymmetrized product of naive MO. He has examined the above described possibility and also another possibility that, in pyridine, lowering of molecular symmetry compared with benzene, may result the perturbation on MO in the direction of C_{2v} axis, and this perturbation may also lead to the intensification of 1L_b band. His conclusion is, however, that the latter effect may be small compared with the former. That the latter effect is negligibly small compared with the former, is confirmed by our present calculation, as follows.

The excited state wave function of these molecules may be expressed by

$$\Psi(I) = a\chi_1 + b\chi_2. \quad (22)$$

¹³ W. MOFFITT, J. chem. Physics **22** (1954) 320.

¹⁴ N. MATAGA et al., Bull. chem. Soc. Japan **29** (1956) 373.

If we put $a = b$ in this formula, the oscillator strength becomes as follows.

Pyridine		Pyrazine	
Γ	f	Γ	f
${}^1B_1^+$	0.006	${}^1B_{1u}^-$	0.016
${}^1A_1^-$	~ 0	${}^1B_{3u}^+$	0.002

Therefore, the perturbation on MO by hetero-replacement may have only small influence on the oscillator strength, and almost all the part of the latter may arise from the inequality of a and b .

The above mentioned viewpoint, that is, the mixing of the unperturbed ${}^1B_{2u}$ state with the contribution from ${}^1E_{1u}$ state, is represented in numerical form in the following way.

We express $\Psi(\Gamma)$ as a linear combination of ${}^1B_{2u}$ and ${}^1E_{1u}$ state wave functions of benzene

$$\Psi(\Gamma) = C_1 \Psi({}^1B_{1u}) + C_2 \Psi({}^1E_{1u}). \quad (23)$$

To reproduce the f values given in Table IV, following values of c_2^2 have to be used.

Pyridine		Pyrazine	
Γ	c_2^2 (%)	Γ	c_2^2 (%)
${}^1B_1^-$	5	${}^1B_{3u}^-$	20
${}^1A_1^+$	7	${}^1B_{1u}^+$	23

Now we shall examine the electronic spectra of higher homologues such as acridine and phenazine, on the basis of the results obtained for the nitrogen heterobenzenes. The naive MO energies of acridine and phenazine are calculated upon the assumption, $\alpha_N = \alpha + 0.5\beta$, which has given MO's close to the SCF MO's in the case of the nitrogen heterobenzenes. The MO energies thus obtained are shown in fig. 6, together with the results for anthracene¹⁵ for the purpose of comparison. The ground and lower excited configurations constructed with these MO's as well as the difference of MO energies, $\epsilon_k - \epsilon_i$, are indicated in Table V.

In the case of anthracene, the transitions $6 \rightarrow 9$ and $5 \rightarrow 10$, viz., $(b_{1g}) \rightarrow (a_{1u})$ and $(a_{1u}) \rightarrow (b_{1g})$ are degenerate, in the approximation of naive MO theory.

¹⁵ B. PULLMAN and A. PULLMAN, Les Théories Électroniques de la Chimie Organique, Masson & Cie. 1952, p. 199.

Table V.

Anthracene				
ground con- figuration	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2$	A_{1g}	1A	$\varepsilon_k - \varepsilon_i$
excited con- figurations	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2 (b_{2u})$	B_{1u}	1L_a	-0.8284β
	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})$	B_{3u}	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1L_b \\ {}^1B_b \end{array} \right.$	-1.4142β
	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2 (b_{2u})$	B_{3u}	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1L_b \\ {}^1B_b \end{array} \right.$	-1.4142β
	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})$	B_{1u}	1B_a	-2.000β
Acridine				
ground con- figuration	$(b_2)^2 (a_2)^2 (b_2)^2 (b_2)^2 (a_2)^2 (a_2)^2 (b_2)^2$	A_1	1A	
excited con- figurations	$(b_2)^2 (a_2)^2 (b_2)^2 (b_2) (a_2)^2 (a_2)^2 (b_2) (b_2)$	A_1	1L_a	-0.8395β
	$(b_2)^2 (a_2)^2 (b_2)^2 (b_2) (a_2)^2 (a_2)^2 (b_2) (a_2)$	B_{11}	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1L_b \\ {}^1B_b \end{array} \right.$	-1.514β
	$(b_2)^2 (a_2)^2 (b_2)^2 (b_2) (a_2)^2 (a_2)^2 (b_2) (b_2)$	B_{11}	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1L_b \\ {}^1B_b \end{array} \right.$	-1.3254β
	$(b_2)^2 (a_2)^2 (b_2)^2 (b_2) (a_2)^2 (a_2)^2 (b_2) (a_2)$	A_1	1B_a	-2.000β
Phenazine				
ground con- figuration	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2$	A_{1g}	1A	
excited con- figurations	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2 (b_{2u})$	B_{1u}	1L_a	-0.7936β
	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})$	B_{3u}	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1L_b \\ {}^1B_b \end{array} \right.$	-1.5852β
	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2 (b_{2u})$	B_{3u}	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1L_b \\ {}^1B_b \end{array} \right.$	-1.2084β
	$(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2u})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})^2 (b_{1g})^2 (b_{3g})^2 (a_{1u})$	B_{1u}	1B_g	-2.00β

This accidental degeneracy is, however, removed when electron interaction is included and the energy of $\chi_{6 \rightarrow 9}$ is lower⁵. The same circumstance may probably prevail also in the case of acridine or phenazine. From Table V, we can deduce a definite interrelation between the excited configurations of anthracene and those of acridine and phenazine. In anthracene, the lower B_{1u} configuration gives L_a state and the higher gives B_a state, respectively, and L_b and B_b states result from configuration interaction between the degenerate ${}^1B_{3u}$ configurations. Similarly, the lower A_1 may give L_a and the higher give B_a , and two B_1 's interact to give L_b and B_b states, in acridine. The interpretation for phenazine is analogous to the case of acridine: the lower and the higher B_{1u} may give L_a and B_a , respectively, and L_b and B_b may result, from the interaction between the two B_{3u} 's. The behaviours of two B_{3u} 's or B_1 's in the configuration interaction in these molecules may be somewhat analogous to those in benzene, pyridine and pyrazine, indicated in fig. 4. With these results, it is

evident that the electronic spectra and structure of anthracene correspond definitely to those of acridine and phenazine.

Then it may be allowed to make the assignment of the observed spectra as shown in Table VI.

Table VI

Symmetry		Obsd. Excitation Energy (eV)
Group theory	Platt	
Anthracene		
$^1B_{1u}$	1L_a	3.28 (a)
$^1B_{3u}$	1L_b	3.49 (a)
$^1B_{3u}$	1B_b	4.89 (a)
$^1B_{1u}$	1B_a	5.64 (a)
Acridine		
1A_1	1L_a	3.18 (b)
1B_1	1L_b	3.49 (b)
1B_1	1B_b	4.95 (b)
1A_1	1B_a	5.82 (b)
Phenazine		
$^1B_{1u}$	1L_a	3.09 (c)
$^1B_{3u}$	1L_b	3.34 (c)
$^1B_{3u}$	1B_b	4.95 (c)
$^1B_{1u}$	1B_a	5.88 (c)

(a) H. B. KLEVEN and J. R. PLATT, *J. chem. Physics*, **17** (1949) 470 and ref. 1).

(b) ref. 1).

(c) H. H. PERKAMPUS, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **6** (1956) 18 and N. MATAGA, unpublished.

The observed intensities of the bands in these molecules may also be well understood on the basis of the results for nitrogen heterobenzenes. The cause of the intensification of 1L_b band in the nitrogen heterobenzene has been confirmed as due to the inequality of the coefficients a and b in eq. (22). Then the intensity of 1L_a band of acridine is expected to be approximately the same as that of anthracene, and it has been actually observed¹ that this is the case. In contradistinction to 1L_a band, 1L_b bands of both acridine and phenazine, are remarkably strengthened, the degree of intensification in phenazine being somewhat

greater than that in acridine¹⁶. The ratio of the coefficients in eq. (22) is correlated to the energies of configurations and interconfigurational matrix element by

$$a/b = \frac{2H_{12}}{[(E_1 - E_2)^2 + 4H_{12}^2]^{1/2} - (E_1 - E_2)} \quad (24)$$

where $E_1 = \langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle$, $E_2 = \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle$ and $H_{12} = \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle$. When H_{12} is constant, the inequality of a and b becomes more remarkable, the greater the difference of E_1 and E_2 . This is the case in the series of

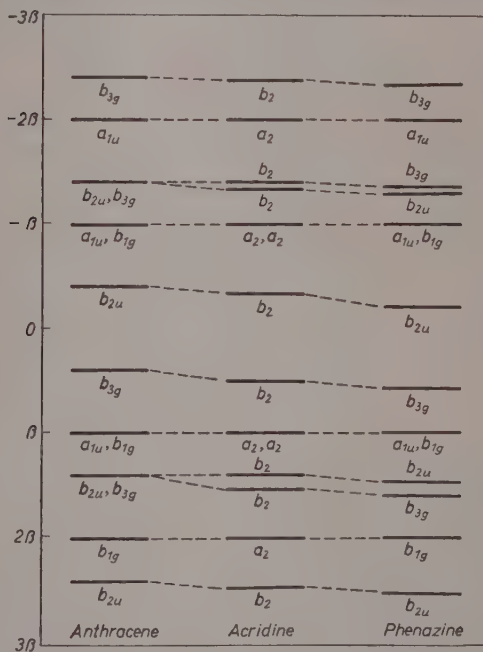


Fig. 6. Naive MO energies of anthracene, acridine and phenazine

benzene, pyridine and pyrazine, the inequality being increased in this order, as shown in Table III. Moreover, it is characteristic that, the larger the difference of orbital energies $\epsilon_k - \epsilon_i$, the greater is $(E_1 - E_2)$, viz., the electronic interaction terms, $2(ik|G|ik) - (ih|G|ik)$, in the configurations of the same symmetry are nearly equal. The same circumstance as in these nitrogen heterobenzenes might also prevail

¹⁶ ref. (c) of Table VI.

in the 1L_b bands of anthracene, acridine and phenazine. Then the observed increase of the intensity of 1L_b band in this order, is well comprehended.

With the results and reasonings described hitherto, the polarizations of transitions in these molecules are easily predicted. In D_{2h} symmetry, $X \sim B_{3u}$ and $Y \sim B_{1u}$, and $X \sim B_1$, $Y \sim A_1$ in C_{2v} symmetry. Then the transitions to the lowest excited states of pyridine and pyrazine are polarized in X direction of fig. 7, and those of acridine and phenazine in Y direction. The transition to the second excited state, however,

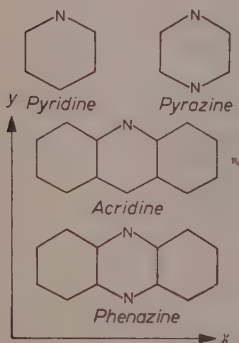


Fig. 7

is polarized in Y direction in pyridine and pyrazine, and in Y direction for acridine and phenazine.

Now, we will refer to the mechanism of fluorescence quenching in these nitrogen heterocycles, which is caused by the near-by existence of halogen atom. The fluorescence yield of quinoline is decreased to a considerable degree by the near-by existence of halogen atom, whereas the influence of the latter on the fluorescence of acridine is very slight¹⁷.

It has been assumed¹⁷ that almost the same situation concerning the nature of the excited states, as the parent hydrocarbons, may be realized also in these nitrogen heterocycles, i. e., there exists 1L_b state which has the same energy as 3L_b state. If the emitting state is 1L_b as it is the case for quinoline^{1, 17}, non radiative process $^1L_b \longrightarrow ^3L_{1b} \longrightarrow ^3L_a$ may be easily accelerated by spin-orbital perturbation due to halogen atom. In contrary to the case of quinoline, the emitting state is 1L_a in acridine, then the non-radiative process $^1L_a \longrightarrow ^3L_a$ may be severely realized. It is established with the present treatment, that 3L_b state of pyridine has approximately the same energy as 1L_b , as indicated in Table IV. The situation may be probably the same in quinoline * as in acridine, by the reasoning described above.

Eventually, the spectral similarity of these nitrogen heterocycles with the parent hydrocarbons originates from the close correspondence of the MO's of the former with those of the latter, though the MO

¹⁷ N. MATAGA and S. TSUNO, Bull. chem. Soc. Japan **30** (1957) Nr. 4.

* We are now examining the electronic spectra of quinoline by a similar and also by a somewhat different methods.

energies and the energies of configurations are somewhat different and the configuration interaction plays an important role. The very difference of the energies of configurations determines the increase of absorption intensity, with unequal mixing of two configurations which are degenerate in the parent hydrocarbon.

The authors express their thanks to Prof. R. FUJISHIRO for his interest in this investigation. They also express their gratitude to Prof. M. KOIZUMI of Tohoku University, under whose supervision the present work had been begun.

Department of Chemistry, Institute of Polytechnics, Osaka City University,
Osaka, Japan

Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol

Teil III: System Fluorennonperoxyd-Styrol, Photopolymerisation

Von

KURT UEBERREITER und GÜNTER SORGE

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8. 7. 57)

Zusammenfassung

Styrol wird bei 15 °C mit sichtbarem monochromatischen Licht unter Zusatz von Fluorennon (F.) und Fluorennonperoxyd (Fp.) polymerisiert. Die dilatometrisch gemessenen Polymerisationsgeschwindigkeiten, die viskosimetrisch bestimmten Polymerisationsgrade und die nach der Methode des rotierenden Sektors erhaltene mittlere Lebensdauer der polymeren Radikale ergeben als wahrscheinlichste Konstanten der Styrolpolymerisation bei 15 °C:

$$\begin{aligned}k_a &= 40 \pm 20 && \text{kg/Mol} \cdot \text{s} \quad \text{und} \\k_w &= (4,0 \pm 2,0) \cdot 10^7 \text{ kg/Mol} \cdot \text{s}.\end{aligned}$$

Die Quantenausbeuten der Brutto- und Startreaktionen werden bestimmt. Die letzteren liegen etwa bei 0,04. Sie scheinen mit steigender Sensibilisator-konzentration zu-, mit steigender Lichtintensität abzunehmen. Die Sensibilisierung geschieht durch Energiefortleitung über Wasserstoffbrücken.

Die von anderen Autoren mitgeteilten Geschwindigkeitskonstanten der Styrolpolymerisation werden besprochen.

I. Einleitung

Am System Styrol-Fluorennonperoxyd, über dessen thermische Polymerisation Teil II dieser Arbeit¹ berichtete, soll jetzt die Photopolymerisation untersucht werden mit dem Ziel der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Start-, Wachstums-, Übertragungs- und Abbruchreaktionen sowie der Quantenausbeuten. In Fortsetzung des im Teil I², Abschnitt V Gesagten sollen ferner Aussagen über die

¹ K. UEBERREITER und W. RABEL, Z. physik. Chem. Neue Folge 13 (1957) 95.

² K. UEBERREITER und G. SORGE, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 795.

Wirksamkeit eines Sensibilisator-Katalysator-Paares mit Wasserstoffbrückenbildung am Beispiel des Fluorenonperoxyds (Fp.) versucht und mit den Ergebnissen des Systems Styrol-Neutralrot-Benzoylperoxyd verglichen werden.

II. Arbeitsmethodik

1. Extinktionsmessungen

Voraussetzung für die quantitative Beurteilung von Sensibilisatoren, also zur Berechnung der Quantenausbeute, ist zunächst die Kenntnis der Absorptionsspektren aller an der Reaktion beteiligten Partner. Um die direkte optische Anregung von Styrol zu vermeiden, wurde sichtbares Licht eingestrahlt, welches von dem farblosen Styrol nicht absorbiert wird. Das für die Extinktionsmessungen und Polymerisationen verwendete Fp. wurde nach der von WITTIG und PIEPER³ angegebenen Methode dargestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Das so erhaltene Produkt hielt sich über Jahre hinweg unverändert.

Die Extinktionsmessungen wurden in einem Einfach-Prismen-Spiegel-Monochromator durchgeführt, wobei ein Sekundärelektronenvervielfacher als Strahlungsempfänger diente.

Als Lösungsmittel und Vergleichsmedium wurde Benzol verwendet, da Äthylbenzol zu leicht autoxydiert.

2. Photopolymerisation

Styrol wurde, wie in Teil II angegeben, gereinigt und anschließend in einer abgeschlossenen Apparatur bei etwa 1 Torr zweimal hintereinander unter reinstem Lampenstickstoff destilliert. Die Polymerisation wurde dilatometrisch verfolgt. Die Dilatometer (Abb. 1) bestanden aus tubulierten Quarzküvetten mit eingeschliffener KPG-Kapillare von etwa 0,04 cm Durchmesser. Die Küvetten nahmen bei einer Schichtdicke von 0,30 cm etwa 2 ml Styrol auf und waren aus dem in Teil II genannten Grund so konstruiert, daß die Grenzfläche zwischen dem peroxydhaltigen Styrol und dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber möglichst klein war. Die maximale Absorption betrug etwa 25 %. Dieser Wert darf in Übereinstimmung mit anderen Autoren als obere Grenze angesehen werden, bis zu der die Näherung räumlich konstanter Absorption noch zulässig ist. Aus dieser Forderung ergab

³ G. WITTIG und G. PIEPER, Ber. dtsch. Chem. Ges. **73** (1940) 295.

sich für die bei fast allen Versuchen eingestrahelte Wellenlänge $\lambda = 427 \text{ nm}$ als größte zulässige Peroxydkonzentration etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/kg}$.

Ein Blockschema der Versuchsanordnung zeigt Abb. 2. Alle Polymerisationen wurden bei $15,00 \pm 0,002^\circ$ ausgeführt. Als Lichtquellen dienten Quecksilberdampf-Höchstdrucklampen (Firma Osram, Type HBO 500), die mit stabilisierter Wechselspannung betrieben wurden. Ein Quarzkondensor richtete das Lichtbündel parallel. Das gewünschte Spektralgebiet wurde durch wassergekühlte Metall-Interferenzfilter weitgehend monochromatisch ausgesondert. Zur Berechnung der kine-

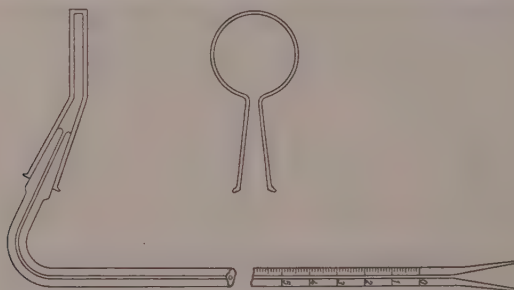


Abb. 1. Dilatometer für photochemische Messungen

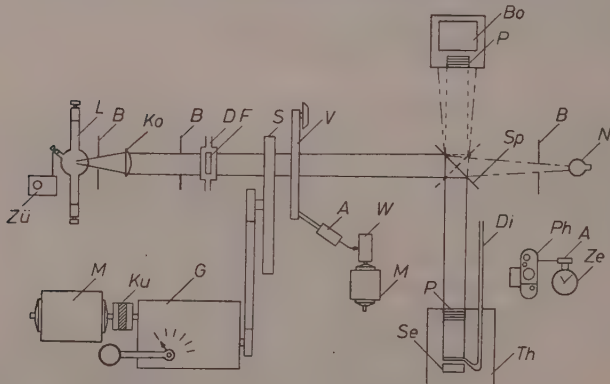


Abb. 2. Blockschema der Versuchsanordnung

A = Auslöser; B = Blende; Bo = Bolometer; D = Durchflußküvette;
 Di = Dilatometer; F = Interferenzfilter; G = Getriebe;
 Ko = Kondensor; Ku = Kupplung; L = Lampe (HBO 500);
 M = Synchronomotor; N = Strahlungsnorm; P = Plexiglas-Scheiben;
 Ph = Photoapparat; S = Sektor; Se = Selen-Photoelement;
 Sp = Planspiegel; Th = Thermostat; V = Zentralverschluß;
 W = Schaltwalze; Ze = Zeitraffer-Uhr; $Zü$ = Zündgerät.

tischen Konstanten dienten fast ausschließlich Experimente, bei denen Licht der Wellenlänge 427 nm eingestrahlt wurde. Auf die wenigen Ausnahmen hiervon wird an geeigneter Stelle hingewiesen werden.

Intensitätsschwächung und intermittierende Belichtung besorgte ein rotierender Sektor mit Noniusablesung, der von einem Synchronmotor angetrieben wurde. Ein sechsstufiges, im Ölbad laufendes Präzisionsgetriebe erlaubte die reproduzierbare Einstellung von sechs verschiedenen Sektorgeschwindigkeiten, die stroboskopisch gemessen und kontrolliert wurden. Für längere Belichtungsintervalle ersetzte ein fotografischer Zentralverschluß, der durch eine synchron unlaufende Schaltwalze periodisch elektromagnetisch ausgelöst werden konnte, den rotierenden Sektor. Auf diese Weise ließen sich präzise Belichtungsintervalle zwischen 0,05 und 60 Sekunden reproduzierbar einstellen.

Das parallele monochromatische Lichtbündel konnte durch einen schwenkbaren, oberflächenversilberten Planspiegel wahlweise auf die thermokonstante Dilatometerküvette oder ein Großflächenbolometer, dessen wirksame Oberfläche genau bekannt und etwa gleich der Küvettenoberfläche war, gerichtet werden. Vor dem geschwärzten Platin im Bolometer befanden sich eine Quarzscheibe sowie (genau wie im Lichtschacht über der Dilatometerküvette) vier Plexiglasscheiben, um gleiche Reflexions- und Absorptionsverhältnisse zu haben. Zur Eichung des Bolometers diente ein vom National Bureau of Standards in Washington geprüftes Strahlungsnormale. Vor jeder Intensitätsmessung wurde das Bolometer erneut geeicht, um jede Streuung, etwa durch Raumtemperaturschwankungen, langzeitige Spannungsänderungen der sehr empfindlichen Kompensationsmeßbrücke usw., auszuschalten.

Die Polymerisationen wurden bei einem Umsatz von höchstens 5% abgebrochen, das Reaktionsprodukt dann mit Chloroform verdünnt und in Methanol eingegossen. Die Molekulargewichte der ausfallenden Polymerisate wurden nach Filtration und Trocknung, wie in Teil II dieser Arbeit beschrieben, bestimmt. Die Polymerisationsgrade bedürfen allerdings noch einer Korrektur, die bei Mitteilung der Ergebnisse begründet und erläutert wird.

III. Formale Grundlagen

1. Reaktionsschema

Die formale Reaktionskinetik der thermischen Styrolpolymerisation ist im Teil II dieser Arbeit ausführlich diskutiert worden, so daß hier lediglich noch Ergänzungen nötig sind.

Wie die Experimente zeigen (vgl. Abb. 6), erhält man eine lineare Beziehung, wenn man die Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} gegen die Quadratwurzel aus dem Produkte der Beschleunigerkonzentration $[Fp.]$ und der Intensität des absorbierten Lichtes J_{abs} aufträgt. Die im Teil II¹ beschriebene Abnahme der Bruttogeschwindigkeit macht sich hier wegen der geringeren Beschleunigerkonzentrationen noch nicht bemerkbar.

Bei Abbruch durch Kombination gilt für die Polymerisationsgeschwindigkeit allgemein

$$v_{Br} = \frac{k_w}{(2 \cdot k_a)^{1/2}} \cdot [M] \cdot v_s^{1/2} \quad (1)$$

Hieraus und aus Abb. 6 folgt also, da man bei kleinen Umsätzen die Konzentration des Monomeren als konstant betrachten darf², für die Startgeschwindigkeit

$$v_s = k_s \cdot J_{abs} \cdot [Fp.] \quad (2)$$

Durch Einsetzen in Gl. (1) erhält man

$$v_{Br} = \frac{k_w}{(2 \cdot k_a)^{1/2}} \cdot [M] \cdot k_s^{1/2} \cdot (J_{abs})^{1/2} \cdot [Fp.]^{1/2} \quad (3)$$

Für den Sonderfall konstanter Lichtintensität geht Gl. (2) über in

$$(v_s)_{J_{abs} = \text{const}} = k'_s [Fp.] \quad (2a)$$

Diese Gleichung ist der Gl. (6) des I. Teiles² analog. Für konstante $Fp.$ -Konzentration gilt entsprechend

$$(v_s)_{[Fp] = \text{const}} = k''_s \cdot J_{abs} \quad (2b)$$

Diese Gleichung ist eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der noch zu besprechenden Theorie zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer polymerer Radikale mit Hilfe des rotierenden Sektors. Sie wurde experimentell bestätigt durch den Befund, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional ist, wenn $[Fp.]$ konstant gehalten wird.

Mit

$$k'_s = k_s \cdot J_{abs} \quad (2c)$$

erhält man aus Gl. (2a) für die Startgeschwindigkeit v_s die obestehende Gl. (2).

Außer Gl. (3) benötigt man für die Berechnung der kinetischen Konstanten noch die Beziehungen

$$1/\bar{P}_L = \frac{k_{aM}}{k_{ic}} + \frac{k_a}{k_p^2 [M]^2} v_{Br} + \frac{k_{aK}}{k_{ic} k_{Br}^2 [M]^3 J_{abs}} v_{Br}^2 \quad (4)$$

[vgl. Gl. (6) des II. Teiles] und

$$1/\tau = \frac{2k_a}{k_w [M]} v_{Br} \quad (5)$$

In den bisher aufgeführten Gleichungen bedeuten:

v_{Br} = Polymerisationsgeschwindigkeit der Lichtreaktion,

\bar{P}_L = Mittlerer Polymerisationsgrad der Lichtreaktion,

τ = Mittlere Lebensdauer der wachsenden Radikale,

J_{abs} = Intensität des absorbierten Lichtes.

Die übrigen Symbole haben die in Teil II genannten Bedeutungen.

2. Zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer

Zur Messung der mittleren Lebensdauer diente die Methode der intermittierenden Belichtung, die auf BERTHOUD und BELLENOT⁴ zurückgeht. Die Theorie entwickelten BRIERS, CHAPMAN und WALTERS⁵ sowie DICKINSON⁶ und andere. Die ersten Anwendungen auf Polymerisationsreaktionen veröffentlichten MELVILLE und Mitarbeiter⁷ sowie BARTLETT und SWAIN⁸. Aus jüngerer Zeit liegen sorgfältige Messungen u. a. von MATHESON und Mitarbeitern^{9, 10, 11} vor. Im Anschluß an letztere sowie an BATEMAN und GEE¹² wurde in der vorliegenden Arbeit die Dunkelreaktion berücksichtigt, da andernfalls recht beträchtliche Abweichungen auftreten. Das Verhältnis

⁴ A. BERTHOUD und H. BELLENOT, *Helv. chim. Acta* **7** (1924) 307.

⁵ F. BRIERS, D. L. CHAPMAN und E. WALTERS, *J. chem. Soc. [London]* **1926**, 562.

⁶ vgl. NOYES und LEIGHTON¹⁴.

⁷ H. W. MELVILLE, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A* **163** (1937) 511.

⁸ P. D. BARTLETT und C. G. SWAIN, *J. Amer. chem. Soc.* **67** (1945) 2273.

⁹ M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILAQUA und E. J. HART, *J. Amer. chem. Soc.* **71** (1949) 497.

¹⁰ M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILAQUA und E. J. HART, *J. Amer. chem. Soc.* **67** (1949) 2610.

¹¹ M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILAQUA und E. J. HART, *J. Amer. chem. Soc.* **73** (1951) 1700.

¹² L. BATEMAN und G. GEE, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A* **195** (1948) 391.

Belichtungszeit : Verdunklungszeit betrug bei allen Messungen 1:1.
Für diesen Fall liefert die Theorie folgende Beziehung:

$$\frac{[\bar{P}^*]}{[P_s^*]} = \frac{1}{2b} \left[b + nb + 1n \left(\frac{1+y}{1+y/n} \right) \left(\frac{1+z/n}{1+z} \right) \right]. \quad (6)$$

Hierin bedeuten:

$[\bar{P}^*]$ = zeitliches Konzentrationsmittel des aktiven Polymeren bei intermittierendem Licht,

$[P_s^*]$ = stationäre Konzentration des aktiven Polymeren bei Dauerbelichtung,

$$b = \frac{\text{Dauer eines Belichtungsintervalles } t_L}{\text{Mittlere Lebensdauer d. akt. Polym.}},$$

$$n = \frac{\text{Polymerisationsgeschw. im Dunkeln}}{\text{Polymerisationsgeschw. bei Dauerlicht}},$$

$$y = - \frac{(1-n^2) Tg b \cdot Tg (n \cdot b)}{2 [n \cdot Tg b + Tg (n \cdot b)]} +$$

$$\frac{\sqrt{(1-n^2)^2 \cdot Tg^2 b \cdot Tg^2 (n \cdot b) + 4 [n \cdot Tg b + Tg (n \cdot b)] [n \cdot Tg b + n^2 \cdot Tg (n \cdot b)]}}{2 [n \cdot Tg b + Tg (n \cdot b)]},$$

$$z = \frac{Tg b + y}{1 + y \cdot Tg b}.$$

In Abb. 3 ist die Gl. 6 für verschiedene Werte des Parameters n graphisch dargestellt. Der auf der Ordinate aufgetragene Quotient

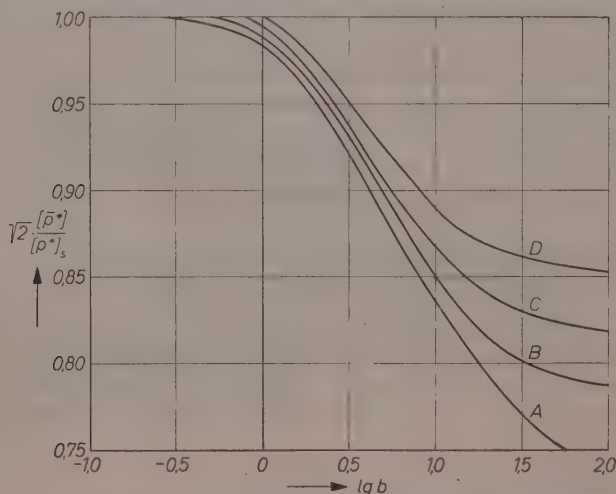


Abb. 3. Zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer

Kurve A: $n = 0,00$; Kurve B: $n = 0,10$;

Kurve C: $n = 0,15$; Kurve D: $n = 0,20$

$[\bar{P}^*]/[P_s^*]$ ist mit $1/2$ multipliziert. Dies ist praktisch und daher üblich, da man andernfalls bei $n = 0$ und $b \ll 1$ für diesen Quotienten den Wert $1/\sqrt{2}$ erhält.

Den Radikalkonzentrationen $[\bar{P}^*]$ bzw. $[P_s^*]$ sind bei kleinen Umsätzen die entsprechenden Bruttogeschwindigkeiten proportional. Zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer hat man demnach lediglich das Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeiten bei intermittierender und kontinuierlicher Belichtung zu bestimmen und aus Abb. 3 den zugehörigen Wert von b zu entnehmen. Da die Dauer eines Belichtungsintervalles t_L ohne weiteres meßbar ist (kurze Intervalle wurden in der vorliegenden Arbeit stroboskopisch bestimmt), erhält man die mittlere Lebensdauer τ nach der Beziehung

$$\tau = t_L/b. \quad (7)$$

3. Zur Bestimmung der Quantenausbeuten

Quantenausbeuten chemischer Reaktionen sind definiert als das Verhältnis des Reaktionsumsatzes eines charakteristischen Partners (etwa in Mol/s) zur absorbierten Lichtmenge (in Mol Quanten/s):

$$\varphi = U/i_{abs}. \quad (8)$$

Bei Kettenreaktionen sind im allgemeinen zwei verschiedene Quantenausbeuten definierbar, einmal die der Gesamtreaktion, in die also die insgesamt verbrauchte oder gebildete Stoffmenge pro Zeiteinheit eingeht, und zum anderen die kinetisch interessantere der Startreaktion, die lediglich den durch die Primärreaktion bedingten Umsatz enthält. Im besonderen Fall der radikalischen Kettenpolymerisation mit Abbruch durch Kombination erhält man aus Umsatz- und Intensitätsmessungen zunächst die Quantenausbeute der Gesamtreaktion φ_{Br} ; die Quantenausbeute der Startreaktion φ_s ergibt sich aus φ_{Br} nach Division durch den halben Polymerisationsgrad der Lichtreaktion, denn jede inaktive Polymermolekel ist durch zwei Radikale gestartet worden. Die Quantenausbeute φ_{Br} gibt also an, wieviel Monomere insgesamt durch Start- und Wachstumsreaktion verbraucht werden, die Quantenausbeute φ_s hingegen gibt an, wieviel kettenstartende Monomere pro absorbiertes Quant entstehen, unabhängig davon, ob die Aktivierung direkt durch das Lichtquant oder auf dem Umwege über einen Sensibilisator erfolgt.

IV. Ergebnisse*

1. Extinktionskurven

Kurve 1 von Abb. 4 zeigt das Absorptionsspektrum des Fluorenons. Der Logarithmus des spezifischen Extinktionskoeffizienten ε ($\frac{\text{Liter}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$) ist gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), also gegen die reziproke Wellen-

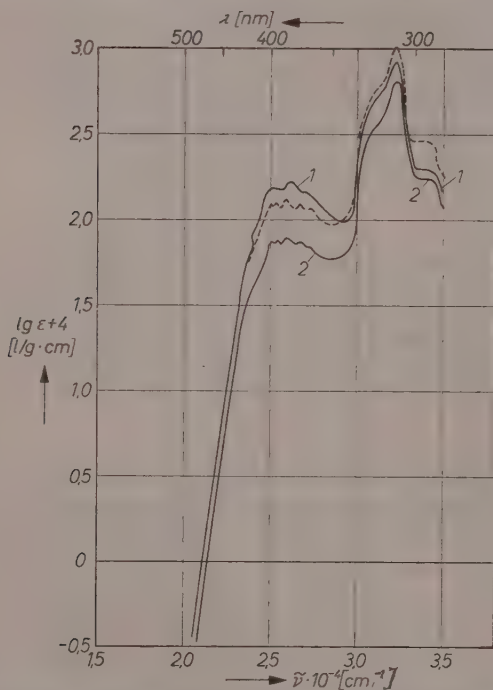


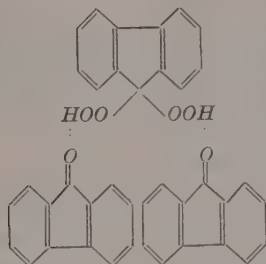
Abb. 4. Absorptionsspektren von Fluorennon und Fluorennonperoxyd
 Kurve 1: Fluorennon; Kurve 2: Fluorennonperoxyd;
 unterbrochene Kurve: Fluorennon, aus Kurve 2 berechnet

länge λ , aufgetragen. Zur Veranschaulichung sind die Wellenlängen λ (in $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m} = \text{m}\mu$) mit eingezeichnet. Kurve 2 zeigt das entsprechende Spektrum des Fluorennonperoxyds.

* Eine Zusammenstellung der wichtigsten experimentellen Daten bringt Tab. 1.

Beide Spektren zeigen die gleiche Frequenzlage der Absorptionsbanden. Die Abweichung bezüglich der Ordinaten ist auf Grund der Struktur des Fp. verständlich und quantitativ deutbar.

Nach CRIGEE, SCHNORRENBURG und BECKE¹³ besitzt Fp. folgende Struktur:



Es ist also ein 9,9-bis-Hydroperoxyfluoren, welches über zwei Wasserstoffbrücken mit zwei Fluorenmolekeln eine Molekelverbindung bildet. Diese Auffassung wurde im Teil II¹ durch UR-Spektrometrie bestätigt. Das 9,9-bis-Hydroperoxyfluoren sollte, allgemeinen Prinzipien der Theorien über die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen folgend, farblos sein, da es zum Unterschied des gelben Fluorenons die Struktur des (farblosen) Fluorens oder auch Fluorenols besitzt. Ein Reagenzglasversuch bestätigt dies in überzeugender Weise. Man kann nämlich die peroxydische Komponente der Molekelverbindung mit verdünnter wäßriger Natronlauge leicht extrahieren. Die farblose Lösung zeigt — schwach angesäuert — z. B. mit Jodid starke Peroxydreaktion. Unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln dürfte das freie 9,9-bis-Hydroperoxyfluoren möglicherweise isolierbar sein. Gießt man nämlich einen frisch bereiteten alkalischen Extrakt, also eine Lösung von 9,9-bis-Hydroperoxyfluorennatrium in verdünnter wäßriger Natronlauge, in überschüssige verdünnte Salzsäure ein, so fällt augenblicklich in sehr feiner Verteilung ein schneeweißer Niederschlag aus, der offenbar freies bis-Hydroperoxyd ist. Dieses ist jedoch unbeständig, denn schon nach wenigen Minuten setzt eine rasch zunehmende Gelbfärbung ein. Endprodukt der Zersetzung ist also entweder Fluorenon oder abermals die Molekelverbindung des Fluorenonperoxyds.

Hinsichtlich der Absorptionsspektren folgt hieraus, daß sich die spezifischen Extinktionskoeffizienten von F. und Fp. etwa wie 3:2

¹³ R. GRIEGEE, W. SCHNORRENBURG und J. BECKE, Ann. 565 (1949) 7.

verhalten sollten. Die exakte Beziehung zwischen beiden Absorptionsspektren ergibt sich für sichtbares Licht aus der Gleichung

$$\varepsilon_F = \varepsilon_{Fp} \cdot \frac{MG_{Fp}}{2MG_F} = \varepsilon_{Fp} \cdot \frac{590,59}{2 \cdot 180,19} = \varepsilon_{Fp} \cdot 1,639. \quad (9)$$

Hierin bedeuten

ε_F = spezifischer Extinktionskoeffizient des Fluorenons bei beliebiger Wellenlänge im sichtbaren Bereich,

ε_{Fp} = spezifischer Extinktionskoeffizient des Fp. bei gleicher Wellenlänge,

MG_F = Molekulargewicht des Fluorenons,

MG_{Fp} = Molekulargewicht des Fluorenonperoxyds.

Das nach Gl. (9) aus gemessenen Extinktionen des Fluorenonperoxyds berechnete Spektrum des Fluorenons ist als unterbrochene Kurve mit in Abb. 4 eingezeichnet. Die Übereinstimmung im sichtbaren Bereich bestätigt durchaus die geschilderten Vorstellungen. Die geringen Abweichungen beider Spektren liegen innerhalb der Fehlergrenzen, so daß ein möglicher Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung nicht diskutiert werden kann.

2. Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen

a) Polymerisationsgeschwindigkeiten

Die gemessenen Umsatzkurven setzen sich aus Anteilen der thermischen (Dunkel-) und optischen (Hell-) Polymerisation zusammen, die sich treppenartig aneinanderreihen, wie es Abb. 5 an einem Beispiel zeigt. Die flachen Abschnitte entsprechen den rein thermischen, die steilen den optischen Polymerisationsperioden. Die letzteren erfahren eine weitere Unterteilung infolge Messung bei verschiedenen Sektorgeschwindigkeiten.

Während der Belichtung überlagern sich reine Hell- und reine Dunkelpolymerisation. Die Überlagerung ist nicht linear. Vielmehr ergibt sich aus der dilatometrisch gemessenen Gesamtgeschwindigkeit $(v_{Br})_{Dil}$ die Polymerisationsgeschwindigkeit der reinen Hellreaktion v_{Br} nach NOYES und LEIGHTON¹⁴ aus der Beziehung

$$v_{Br}^2 = (v_{Br})_{Dil}^2 - (v_{Br})_{Dunkel}^2. \quad (10)$$

¹⁴ W. A. NOYES JR. und P. A. LEIGHTON, „The Photochemistry of Gases“, New York 1941.

Abb. 6 zeigt für F. und Fp. die Abhängigkeit der so berechneten Hellgeschwindigkeit von der Sensibilisatorkonzentration und absorbierten Lichtintensität gemäß Gl. (3). Den durch die Meßpunkte gelegten Geraden entsprechen folgende Gleichungen:

α) Für Fluorenon:

$$v_{Br} = 6 \cdot 10^{-7} + 0,026 [F]^{1/2} J_{abs}^{1/2}, \quad (3a)$$

β) für Fluorenonperoxyd:

$$v_{Br} = 6 \cdot 10^{-7} + 0,265 [Fp]^{1/2} J_{abs}^{1/2}. \quad (3b)$$

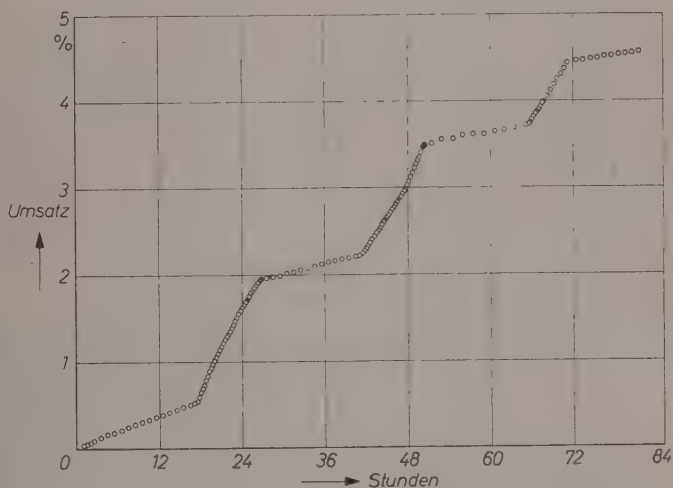


Abb. 5. Beispiel einer Umsatzkurve

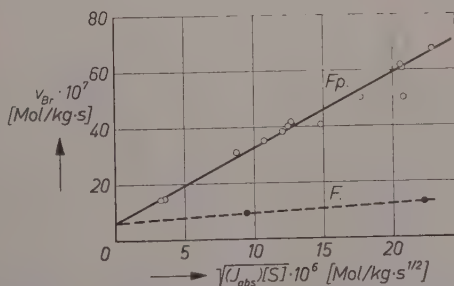


Abb. 6. Hellgeschwindigkeiten der mit Fluorenon bzw. Fluorenonperoxyd sensibilisierten Styrol-Polymerisation

Die Gleichungen bedürfen einiger Erläuterungen. Übliches Konzentrationsmaß in reaktionskinetischen Formeln ist Mol/Liter. BARLETT und ALTSCHUL¹⁵ weisen jedoch darauf hin, daß bei Reaktionen, die unter Volumänderung verlaufen, die Dimension Mol/kg den Vorzug verdient, weil sie genauer ist. Dieser Anregung folgend bedeuten

[Fp.] = Konzentration an Fluorennonperoxyd in Mol/kg,

[F.]' = halbe molare Konzentration an Fluorennon in Mol/kg,

J_{abs} = Intensität des absorbierten Lichtes in Mol Quanten/kg · s,

v_{Br} = Polymerisationsgeschwindigkeit der Hellreaktion in Mol/kg · s.

Die Konzentrationskorrektur am Fluorennon ermöglicht einen unmittelbaren Vergleich seiner sensibilisatorischen Wirksamkeit mit der des Fluorennonperoxyds (vgl. Abschnitt V, 1.), wie sich aus der voranstehenden Diskussion beider Absorptionsspektren, wonach sich die molaren Extinktionskoeffizienten von Fp. und F. wie 2:1 verhalten, unmittelbar ergibt.

Die Gl. (3b) gilt nur für den Anfangsteil der Polymerisationsreaktion exakt, da alsbald eine scheinbare Reaktionsverzögerung einsetzt, worauf bereits im Teil II¹ hingewiesen wurde. Aus Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit des Fluorennonperoxyds folgt jedoch, daß die Ursache dieser scheinbaren Verzögerung die außerordentlich rasche Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds ist. Die Startgeschwindigkeit bzw. das Quadrat der Polymerisationsgeschwindigkeit ist der Zersetzungsgeschwindigkeit proportional, wie im IV. Teil ausgeführt wird¹⁶. Das kinetische Schema der unverzögerten Radikalkettenpolymerisation bleibt demnach für den Gesamtverlauf der Reaktion anwendbar.

b) Polymerisationsgrade

Die Polymerisationsgrade sind nach Gl. (4) eine Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeiten. Da sich thermische und optische Polymerisationsperioden abwechseln, worauf an Hand von Abb. 5 schon hingewiesen wurde, enthält das Polymerisat zwei verschiedene mittlere Polymerisationsgrade. Der viskosimetrisch bestimmte ist also wiederum das Mittel aus beiden. In Gl. (4) geht der Polymerisationsgrad

¹⁵ P. D. BARLETT und R. ALTSCHUL, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 812.

¹⁶ K. UEBERREITER und W. RABEL, erscheint demnächst.

der Hellreaktion ein. Er wurde aus dem gemessenen nach der folgenden Formel berechnet:

$$\bar{P}_L = \frac{\bar{P}_{\text{gemessen}} - n_{\text{Dunkel}} \cdot \bar{P}_{\text{Dunkel}}}{n_{\text{Hell}}} \quad (11)$$

Hierin ist $\bar{P}_{\text{gemessen}}$ der viskosimetrisch bestimmte mittlere Polymerisationsgrad (Zahlenmittel), n_i der Anteil von \bar{P}_i im Gemisch.

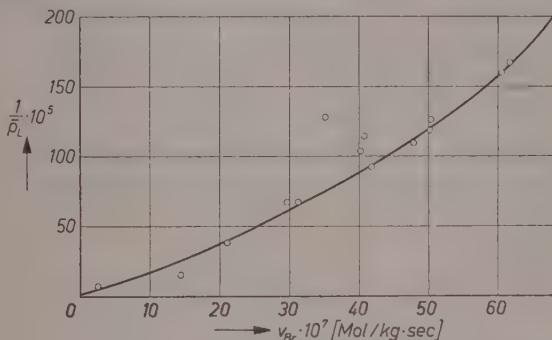


Abb. 7. Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Polymerisationsgeschwindigkeit

Dieser kann aus der Umsatzkurve (z. B. Abb. 5) entnommen werden, wenn man berücksichtigt, daß

$$\frac{n_{\text{Dunkel}}}{n_{\text{Hell}} + n_{\text{Dunkel}}} = n_{\text{Dunkel}} = 1 - n_{\text{Hell}} \quad (12)$$

ist. Dabei bedeutet n_i die Masse oder eine ihr proportionale Größe, etwa den Umsatz in Prozenten. Der bei der Dunkelreaktion allein entstehende mittlere Polymerisationsgrad \bar{P}_{Dunkel} wurde aus der Gleichung

$$(1/\bar{P}_{\text{Dunkel}})_{15^\circ} = 10^{-5} + 244,1 (v_{\text{Dunkel}})_{15^\circ} \quad (13)$$

berechnet. Der Faktor 244,1 ist aus Werten, die TOBOLSKY und BAYSAL¹⁷ zusammenstellten, auf 15° extrapoliert. Messungen von UEBERREITER und Mitarbeitern fügen sich befriedigend in diese Extrapolation ein, wie man aus der bereits im Teil II gegebenen Abb. 6 erkennt¹.

In Abb. 7 sind die nach Gl. (11) berechneten Kehrwerte der mittleren Polymerisationsgrade der Hellreaktion gegen die (nach Gl. (10) berechneten) Polymerisationsgeschwindigkeiten aufgetragen. Die Krümmung

¹⁷ A. V. TOBOLSKY und B. BAYSAL, J. Polymer Sci. **11** (1953) 471.

der durch die Meßpunkte gelegten Kurve weist auf eine ausgedehnte Katalysatorübertragung hin. Man erkennt aus Gl. 4, daß eine lineare Beziehung zwischen $1/\bar{P}_L$ und v_{Br} nur zu erwarten ist, wenn k_{uK} — die Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion auf den Katalysator — verschwindet.

Das für die Berechnung der Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeit wichtige Verhältnis $\frac{k_a}{k_w^2 [M]^2}$ erhält man, wie im Teil II dieser Arbeit¹ ausführlicher beschrieben wurde, aus der Gleichung

$$\left(\frac{1}{\bar{P}_L} - \frac{k_{uM}}{k_w}\right) \frac{1}{v_{Br}} = \frac{k_a}{k_w^2 [M]^2} + \frac{k_{uK}}{k_w k_{Br}^2 [M]^3 J_{abs}} v_{Br} \quad (4a)$$

als Ordinatenabschnitt der ihr entsprechenden Geraden. Gl. (4a) entsteht in leicht ersichtlicher Weise aus Gl. (4) nach Division durch v_{Br} .

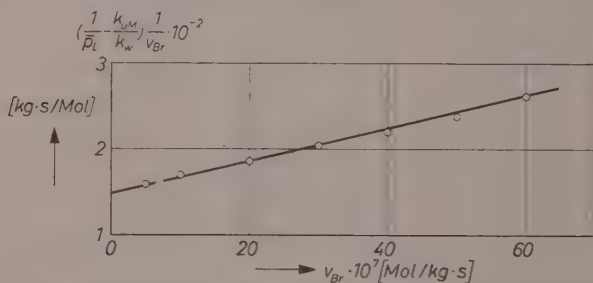


Abb. 8. Zur Bestimmung der Quotienten k_a/k_w^2 und k_{uK}/k_w

Die Gerade ist in Abb. 8 gezeigt. Tab. 2 enthält die zugehörigen Zahlenwerte. Die Gleichung lautet

$$\left(\frac{1}{\bar{P}_L} - 10^{-5}\right) \frac{1}{v_{Br}} = 146 + 18,5 \cdot 10^6 \cdot v_{Br}. \quad (4b)$$

c) Mittlere Lebensdauer der polymeren Radikale

Die Ergebnisse der Sektormessungen zeigt Abb. 9, in der die reziproken mittleren Lebensdauern der polymeren Radikale gegen die zugehörigen Bruttogeschwindigkeiten der Polymerisation aufgetragen wurden. Jeder eingezeichnete Punkt stellt dabei einen Mittelwert aus mindestens fünf Einzelmessungen bei verschiedener Dauer des Belichtungsintervalles t_L dar. Die zufolge Gl. (5) zu erwartende lineare Abhängigkeit ist recht gut erfüllt. Die Gleichung der eingezeichneten Geraden lautet

$$1/\tau = 2,08 \cdot 10^5 \cdot v_{Br}. \quad (5a)$$

Zwei der eingezeichneten Meßpunkte wurden durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 404$ nm, einer am System Styrol-Fluorenon gewonnen. Die restlichen fünf Werte wurden unter den üblichen Bedingungen, also am System Styrol-Fp. bei $\lambda = 427$ nm, erhalten. Wie zu erwarten ist, wird die mittlere Lebensdauer dadurch nicht beeinflusst; sie ist bei konstanter Temperatur eine eindeutige Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit.

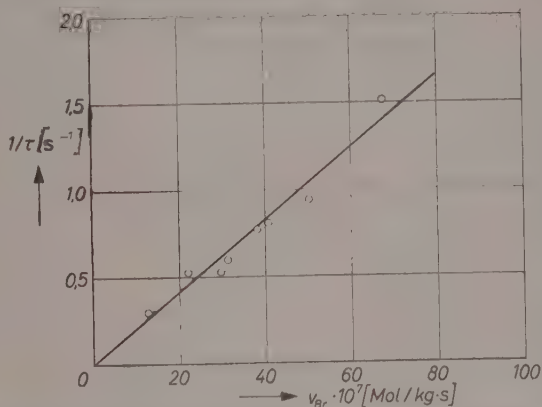


Abb. 9. Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer der polymeren Radikale von der Polymerisationsgeschwindigkeit

d) Berechnung der Konstanten

Aus den Gl. (4b) und (5a) erhält man mit $[M] = 9,60$ Mol/kg zunächst die Quotienten

$$k_a/k_w^2 = 1,35 \cdot 10^4 \text{ Mol} \cdot \text{s/kg} \text{ und } 2k_a/k_w = 2,00 \cdot 10^6.$$

Hieraus berechnen sich die Einzelkonstanten zu

$$k_w = 74,1 \text{ kg/Mol} \cdot \text{s} \text{ und } k_a = 7,4 \cdot 10^7 \text{ kg/Mol} \cdot \text{s}.$$

Die Gl. (3a) und (4b) gestatten die Berechnung der Startkonstanten. Man erhält

$$\text{für F.: } k_s = 0,20 \text{ kg/Mol Quanten},$$

$$\text{für Fp.: } k_s = 20,5 \text{ kg/Mol Quanten}.$$

Die Bestimmung der Übertragungskonstanten k_{uM} aus dem Ordinatenabschnitt der in Abb. 7 gezeichneten Kurve ist nicht ohne Willkür möglich. Man erhält etwa

$$k_{uM} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ kg/Mol} \cdot \text{s}.$$

Tabelle 1. *Tabellarische*

Größe	λ^1	S^2	$(S)^3$	β^4	$(v_{Br})_D^5$	v_{Br}^6	I_0	I_{abs}	$(I_{abs}[S])^{1/2}$
Dimen- sion	nm		Mol kg $\cdot 10^4$		Mol kg \cdot s $\cdot 10^7$	Mol kg \cdot s $\cdot 10^7$	Mol Qu kg \cdot s $\cdot 10^8$	Mol Qu kg \cdot s $\cdot 10^7$	Mol kg \cdot s $^{1/2}$
Nr.									
1	427	Fp.	3,18	0,031	4,22	2,458	—	—	—
2	427	Fp.	3,18	0,031	5,07	14,84	129	0,400	3,56
3	427	Fp.	3,18	0,031	3,47	14,19	110	0,342	3,27
4	427	Fp.	12,16	0,113	8,54	31,2	55,3	0,625	8,70
5	427	Fp.	12,53	0,116	8,68	41,8	111	1,29	12,70
6	427	Fp.	12,74	0,118	8,68	40,18	104	1,23	12,45
7	427	Fp.	12,86	0,120	—	38,1	99,3	1,19	12,3
8	427	Fp.	12,86	0,120	7,47	50,3	203	2,44	17,7
9	427	Fp.	13,11	0,121	7,15	35,05	72,0	0,872	10,7
10	427	Fp.	26,32	0,229	10,2	40,7	36,4	0,833	14,8
11	427	Fp.	27,45	0,237	10,2	61,7	65,5	1,55	20,6
12	427	Fp.	28,80	0,246	9,48	47,8	—	—	—
13	427	Fp.	28,80	0,246	—	67,5	74,5	1,83	22,9
14	427	Fp.	29,14	0,250	10,6	60,5	58,8	1,47	20,7
15	427	Fp.	31,2	0,265	11,2	50,2	52,0	1,38	20,8
16	404	Fp.	4,08	—	3,44	21,0	—	—	—
17	404	Fp.	7,95	—	6,81	29,6	—	—	—
18	427	F.	3,18	0,056	—	9,12	334	1,87	7,7
19	427	F.	12,8	0,206	0,51	12,74	123	2,54	18,0

¹ λ = Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes² S = Sensibilisator³ (S) = Sensibilisator-Konzentration (bei Versuch 18 und 19 korrigiert)⁴ β = Reinabsorption = $1 - J/J_0$ ⁵ $(v_{Br})_D$ = Bruttogeschwindigkeit der Dunkelreaktion⁶ v_{Br} = Bruttogeschwindigkeit der reinen Hellreaktion

Die Gl. (4a) und (4b) erlauben ferner eine Abschätzung der Konstanten k_{uK} . Es ist

$$k_w k_{Br}^2 [M]^3 J_{abs} = 18,5 \cdot 10^6,$$

folglich also

$$\frac{k_{uK}}{k_w k_{Br}^3 J_{abs}} = 1,57_2 \cdot 10^{10}.$$

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, liegt J_{abs} in der Größenordnung 10^{-7} Mol Quanten/kg \cdot s. Damit und aus Gl. (3b) ergibt sich

$$k_{uK}/k_w = 1,57 \cdot 10^{10} \left(\frac{0,265}{9,60} \right)^2 \cdot 10^{-7} = 1,09.$$

Übersicht der Meßergebnisse

i_{abr}	U^7	τ^8	\bar{P}_{gem}	n_{Dunkel}	\bar{P}_L^9	\bar{P}_L^{10}	φ_{Br}^{11}	φ_s^{12}	Nr.
$\frac{\text{Mol Qu}}{s} \cdot 10^{10}$	$\frac{\text{Mol}}{s} \cdot 10^{10}$	s							
—	4,78	—	12650	0,01	12650	—	—	—	1
0,780	28,96	—	—	—	—	—	37,1	0,009	2
0,603	25,05	—	10450	0,33	6509	4550	41,5	0,009	3
1,24	61,9	1,67	2486	0,35	1478	2180	50,0	0,024	4
2,44	79,2	—	1406	0,10	1086	1666	32,4	0,020	5
2,33	76,2	—	1340	0,12	938	1720	32,6	0,019	6
2,11	67,5	1,29	—	—	—	—	32,0	0,018	7
4,31	89,3	—	2031	0,30	793	1330	20,6	0,016	8
1,66	66,9	—	1214	0,10	780	1300	40,2	0,031	9
1,46	71,5	1,23	2664	0,63	876	1715	49,0	0,029	10
2,98	118,9	—	722	0,04	598	1140	39,8	0,035	11
—	83,3	—	1947	0,34	910	—	—	—	12
3,19	117,6	0,66	—	—	—	—	36,9	0,037	13
2,80	114,9	—	712	0,03	624	1160	41,2	0,036	14
2,43	88,6	1,06	2098	0,49	845	1380	36,4	0,026	15
—	42,3	1,90	5360	0,40	2583	—	—	—	16
—	57,3	1,89	2530	0,27	1490	—	—	—	17
3,31	16,1	—	—	—	—	—	4,9	—	18
4,43	22,3	3,34	—	—	—	—	5,0	—	19

⁷ U = Umsatz an monomerem Styrol⁸ τ = Mittlere Lebensdauer der polymeren Radikale⁹ \bar{P}_L = Mittlerer Polymerisationsgrad der Lichtreaktion, nach Gleichung 11 berechnet¹⁰ \bar{P}_L = Mittlerer Polymerisationsgrad der Lichtreaktion, nach Gleichung 4c berechnet¹¹ φ_{Br} = Quantenausbeute der Gesamtreaktion¹² φ_s = Quantenausbeute der Startreaktion

Mit dem oben angegebenen Wert für k_w folgt hieraus

$$k_{aK} = 1,09 \cdot 74,1 \approx 80 \text{ kg/Mol} \cdot \text{s}.$$

Das Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den in Teil II angegebenen k_{aK}/k_w -Werten bei höheren Temperaturen. Die Übertragungskonstante (auf den Katalysator) ist also von gleicher Größenordnung wie die Wachstumskonstante.

3. Quantenausbeuten

Die Bruttoquantenausbeuten liegen etwa bei 40, wie man aus Tab. 1 ersehen kann. Die Quantenausbeuten der Startreaktion streuen mit einem Faktor 2 um den Mittelwert 0,04. Trotz der großen Streuung scheinen die primären Quantenausbeuten, wie die Tab. 1 zeigt, mit steigender Peroxydkonzentration zuzunehmen. Der Zusammenhang beider Größen scheint auf lineare Abhängigkeit der primären Quantenausbeuten von der Quadratwurzel aus der Fp.-Konzentration zu deuten, wie Abb. 10 zeigt.

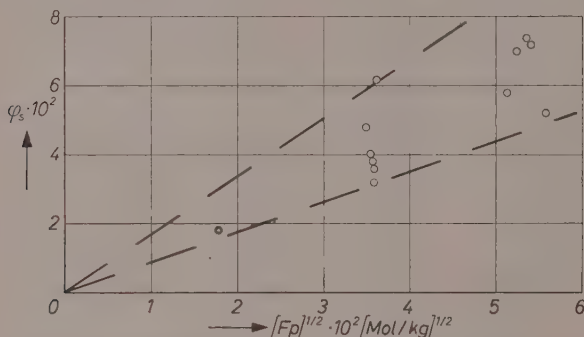


Abb. 10. Abhängigkeit der primären Quantenausbeute von der Peroxyd-Konzentration

Tabelle 2. Zur Bestimmung von k_a/k_w^2 und k_{aK}/k_w

$\frac{1}{\bar{P}_L} \cdot 10^5$	$v_{Br} \cdot 10^7$	$\frac{1}{\bar{P}_L \cdot v_{Br}}$	$\frac{k_{aM}}{k_w \cdot v_{Br}}$	$\frac{1}{\bar{P}_L \cdot v_{Br}} - \frac{k_{aM}}{k_w \cdot v_{Br}}$
9	5	180	20	160
18	10	180	10	170
38	20	190	5	185
62	30	207	3,3	204
89	40	222	2,5	220
120	50	240	2,0	238
158	60	263	1,7	261

Die Fehlerbreite dieser Messungen wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in die Berechnung der primären Quantenausbeute der Polymerisationsgrad eingeht. Viskosimetrische Polymerisationsgradmessungen sind bei nicht bekannter Verteilungsfunktion ohnehin nur ungenaue Mittelwerte. Hinzu kommt, daß der für die Bestimmung der

primären Quantenausbeute maßgebende Polymerisationsgrad keine unmittelbare Meßgröße ist, sondern aus der Gleichung

$$1/\bar{P}_L = 10^{-5} + 146 \cdot v_{Br} \quad (4c)$$

berechnet werden muß. Obige Gleichung entsteht aus Gl. (4) bzw. (4b) unter der Voraussetzung, daß $k_{üK} = 0$ ist, also keine Übertragung auf den Katalysator stattfindet.

Außerdem überlagert sich der in Abb. 10 gezeigten Abhängigkeit möglicherweise noch der Einfluß der Lichtintensität. Abb. 10 enthält

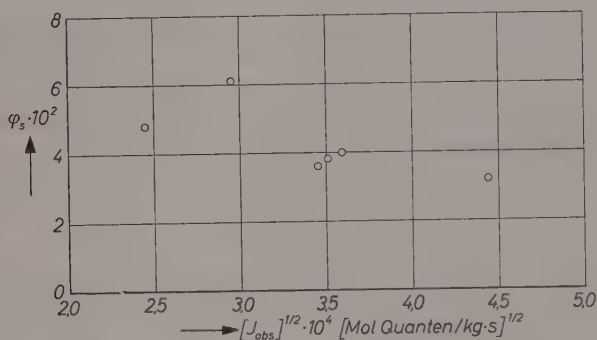


Abb. 11. Abhängigkeit der primären Quantenausbeute von der Lichtintensität

sechs Messungen bei nahezu gleicher Fp.-Konzentration, die den Versuchen 4 bis 9 (Tab. 1) entnommen sind. Trägt man deren primäre Quantenausbeuten gegen die absorbierte Lichtintensität auf, so erhält man Abb. 11. Auch hier ist trotz der großen Streuung eine Abhängigkeit erkennbar, und zwar in dem Sinne, daß die primären Quantenausbeuten mit wachsender Lichtintensität abnehmen. Eine eingehende oder gar quantitative Analyse der beiden angedeuteten Zusammenhänge verbietet sich, da die Anzahl der Messungen, vor allem unter Berücksichtigung der beträchtlichen Streuungen, hierzu nicht ausreicht.

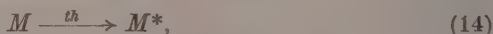
Diskussion der Ergebnisse

1. Mechanismus der Sensibilisierung

Die in Abschnitt V des I. Teiles² aufgeworfene Frage nach der Wirkung eines Sensibilisator-Katalysatorpaares kann jetzt mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse eingehender diskutiert werden.

Die Bildung monomerer Styrolradikale kann im System Fp.-Styrol zwei Ursachen haben:

a) Thermische Anregung des Styrols



b) Thermische, radikalische Peroxydzersetzung



Die Einstrahlung von sichtbarem Licht führt zusätzlich zu folgenden Möglichkeiten:

c) Optische Anregung des Sensibilisators und Übertragung der Energie auf ein Monomeres



d) Optische Anregung des Sensibilisators und Übertragung der Energie auf den Katalysator



Die Reaktion 14 kann bei der niedrigen Meßtemperatur von 15°C vernachlässigt werden. Der Beitrag der thermischen, radikalischen Peroxydzersetzung (Gl. 15) ist durch Messung der Dunkelreaktion leicht zu bestimmen und eliminieren. Somit werden die Radikalkonzentrationen während der Belichtung und damit auch die ihnen proportionalen Bruttogeschwindigkeiten durch die unter c) und d) aufgeführten Reaktionen bestimmt. Die relativen Anteile beider Reaktionen sind von System zu System verschieden und insbesondere abhängig von der Struktur des Sensibilisator-Katalysatorpaares. Ist das Paar ein Gemisch von reinem Sensibilisator und reinem Katalysator (wie etwa Neutralrot-Benzoylperoxyd, vgl. Teil I), so wird die Energieübertragung, wenn überhaupt, praktisch nur auf das monomere Styrol erfolgen, also die Reaktion c) für die sensibilisierende Wirkung ausschlaggebend sein. Nur wenn die Peroxydkonzentration mit der Mono-

merenkonzentration vergleichbar wäre, könnte man einen nennenswerten Einfluß der Reaktion d), also eine sensibilisierte Peroxydzersetzung, erwarten. In sehr verdünnten Lösungen wird sich die beschleunigende Wirkung der Kombination Neutralrot-Benzoylperoxyd als Superposition der Sensibilisierung einer reinen Neutralrotlösung (den Gl. 16 entsprechend) und der Beschleunigung einer reinen Benzoylperoxydlösung (den Gl. 15 entsprechend) ergeben. Dies wurde im I. Teil² experimentell belegt.

Ein unimolekulares Sensibilisator-Katalysatorpaar mit absorbierender Peroxydkomponente wird bei Lichteinstrahlung überwiegend nach dem Schema d) reagieren, zumal schon die thermische Anregung zur radikalischen Peroxydzersetzung (den Gl. 15 entsprechend) führt. Bei einer Molekülverbindung wie Fluorenonperoxyd ist die Reaktion c) wegen der großen Monomerenkonzentration zwar begünstigt, die Reaktion d) andererseits wegen der Wasserstoffbrückenbindungen, die den Energieaustausch zwischen Sensibilisator (Fluorenon) und Katalysator (9,9-bis-Hydroperoxyfluoren) erleichtern sollten, sehr wahrscheinlich. Das Fp. wird sich in Lösung mit seinen Komponenten im Gleichgewicht befinden, und von der Lage dieses Gleichgewichts wird es abhängen, ob die Reaktion c) oder d) überwiegt. Nähere Aussagen hierüber sind mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit möglich.

Abb. 6 enthält die reinen Lichtreaktionen für F. und Fp. Die Mechanismen 14 bzw. 14 und 15 sind also bereits eliminiert. Die durchbrochene, für F. gültige Gerade entspricht der Reaktion c), also der Radikalbildung infolge Energieübertragung von Sensibilisator auf das Monomere. Zugleich gibt sie auch für Fp. den Anteil der Reaktion c) an, da die Konzentrationsmaße, wie im Abschnitt IV, 2 erläutert ist, der Konstitution beider Verbindungen entsprechend so gewählt wurden, daß die Extinktionskoeffizienten vergleichbar sind. Der Beitrag der sensibilisierten Katalysatorzersetzung (den Gl. 17 entsprechend) ergibt sich somit unmittelbar aus einem Vergleich der Startkonstanten beider Systeme. Diese verhalten sich etwa wie 1:100 (vgl. Abschnitt IV, 2).

Damit ist gezeigt, daß bei Fp. unter den hier gewählten Bedingungen die Reaktion c) gegenüber der Reaktion d) zu vernachlässigen ist, daß sich also das Fp. wie ein unimolekulares Sensibilisator-Katalysatorpaar verhält. Fp. liegt also auch in Lösung weitgehend undissoziiert als Molekülverbindung vor, so daß ein Energieaustausch über die Wasserstoffbrücken ermöglicht wird.

2. Geschwindigkeitskonstanten der Styrolpolymerisation

Messungen der Geschwindigkeitskonstanten der Styrolpolymerisation liegen aus jüngerer Zeit von BAMFORD und DEWAR¹⁸, BURNETT¹⁹, MELVILLE und VALENTINE²⁰ sowie MATHESON und Mitarbeitern¹¹ vor. Tab. 3 bringt eine Zusammenstellung dieser Werte, die jeweils auf Abbruch durch Kombination umgerechnet wurden.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der Styrolpolymerisation

Autor	Temp.	k_w	$k_a \cdot 10^{-7}$	Lit.
BAMFORD, DEWAR	25°	19	0,14	(18)
BURNETT	25°	20	0,15	(19)
MELVILLE, VALENTINE .	30°	26	0,26	(20)
MATHESON	25°	44	2,40	(11)
diese Arbeit	15°	74	7,40	—

Bei einem Vergleich der Werte ist zunächst zu beachten, daß die genannten Autoren ihre Konstanten in der Dimension Liter/Mol · s angeben, während die Werte dieser Arbeit die Dimension kg/Mol · s haben. Der hierdurch bedingte Fehler ist jedoch bei Polystyrol-Styrolmischungen nicht groß, da die spezifischen Volumina der Lösungen dicht bei eins liegen; er ist, gemessen an den Differenzen der Abbruchkonstanten, ebenso wie die Temperaturabhängigkeit im Bereich von 15 bis 30°C, zunächst zu vernachlässigen.

Die Ursache der extremen Abweichungen findet man, wenn man sich überlegt, welche Meßgrößen für die Berechnung der Konstanten erforderlich sind. Diese sind die Polymerisationsgeschwindigkeit, der mittlere Polymerisationsgrad und die mittlere Lebensdauer der wachsenden Radikale. Die beiden zuerst genannten führen zu dem Verhältnis k_a/k_w^2 , die erste und letzte zu $k_w/2k_a$. Polymerisationsgeschwindigkeiten sind heute mit Hilfe der dilatometrischen Methode²¹ leicht und reproduzierbar zu bestimmen, also für die unterschiedlichen Werte der Konstanten nicht verantwortlich zu machen. Das gleiche sollte man hinsichtlich der mittleren Lebensdauer erwarten, da deren Bestimmung letzten Endes ebenfalls auf Messungen der Polymerisationsgeschwindigkeit zurückgeht. Ein Blick auf Abb. 12, welches die Temperatur-

¹⁸ C. H. BAMFORD und M. J. S. DEWAR, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 192 (1948) 309.

¹⁹ G. M. BURNETT, Trans. Faraday Soc. 46 (1950) 772.

²⁰ H. W. MELVILLE und L. VALENTINE, Trans. Faraday Soc. 46 (1950) 210.

²¹ G. V. SCHULZ und G. HARBORTH, Angew. Chem. 59 (1947) 90.

abhängigkeit des Quotienten $k_w/2k_a$ nach Messungen verschiedener Autoren zeigt, scheint das Gegenteil zu lehren: Eine Nachprüfung des Wertes von BURNETT¹⁹ ergab jedoch, daß dem Verfasser ein Fehler unterlaufen sein muß, was durch Korrespondenz mit ihm bestätigt wurde. Nach Korrektur erhält man aus den Daten BURNETTS einen Wert, der dicht unterhalb der Geraden von MATHESON liegt und damit auch gut mit den Werten dieser Arbeit übereinstimmt. BAMFORD und

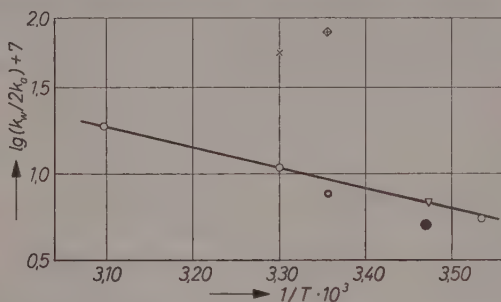


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit des Quotienten $k_w/2k_a$

- ◇ BAMFORD; + BURNETT; ● BURNETT (korrigiert);
 ▽ BURRELL; O MATHESON; x MELVILLE, VALENTINE;
 ● diese Arbeit.

DEWAR erhalten ihre Werte nicht aus Sektor-, sondern aus Viskositätsmessungen. So bleibt als einziger abweichender Meßpunkt der von MELVILLE und VALENTINE übrig, wenn man annimmt, daß die BAMFORDSche Methode möglicherweise einer Ergänzung oder Abänderung bedarf. Diese Annahme wird wahrscheinlich, da der mit der Mehrzahl der Messungen erstaunlich gut übereinstimmende Wert von BURRELL, MAJURY und MELVILLE²² nach einer oszillographischen Methode erhalten wurde, die man in Übereinstimmung mit BURNETT²³ als besonders zuverlässig bezeichnen darf.

Weitaus schwieriger sind die Abweichungen der Polymerisationsgrade zu beurteilen. Diese aber sind in erster Linie für die Unterschiede zwischen den Werten MATHESONS und dieser Arbeit verantwortlich. Die von verschiedenen Autoren gefundene Temperaturabhängigkeit des diesbezüglichen Verhältnisses k_a/k_w^2 ist bereits im Teil II dieser Arbeit, Abb. 6, dargestellt¹.

²² C. M. BURRELL und Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 205 (1951) 309.

²³ G. M. BURNETT „Mechanism of Polymer Reactions“, New York 1954.

Die dort eingezeichnete Gerade entspricht der von TOBOLSKY und BAYSAL¹⁷ angegebenen. Extrapoliert man diese auf 15°, so erhält man

$$k_a/k_w^2 = 22\,620.$$

Mit Hilfe von Abb. 12 ergibt sich nach MATHESON für 15°:

$$k_w/2\,k_a = 6,76 \cdot 10^{-7}.$$

Es ist sicher nicht ganz unberechtigt, den korrigierten BURNETT-Wert von 25° auf 15° umzurechnen, daß man zur MATHESON-Geraden eine Parallele durch BURNETTS 25°-Wert zieht. Es ergibt sich dann für 15°:

$$k_w/2\,k_a = 5,5 \cdot 10^{-7}.$$

Tab. 4 faßt die hiernach erhaltenen k_w - und k_a -Werte zusammen.

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten der Styrolpolymerisation (korrigiert)²

Autor	Temp.	k_w	$k_a \cdot 10^{-7}$
BURNETT ¹	15°	40	3,7
MATHESON ¹	15°	33	2,4
diese Arbeit	15°	44	4,4

¹ extrapoliert

² Neuere Messungen von TOBOLSKY und OFFENBACH²⁵ führen zu ein wenig anderen Werten von k_a/k_w^2 . Für 15° extrapoliert man $k_a/k_w^2 = 16\,200$. Man erhält damit folgende Geschwindigkeitskonstanten:

BURNETT: $k_w = 56$, $k_a = 5,1 \cdot 10^7$ (mit $k_w/2k_a = 5,50 \cdot 10^{-7}$)

MATHESON: $k_w = 46$, $k_a = 3,4 \cdot 10^7$

diese Arbeit: $k_w = 61$, $k_a = 6,1 \cdot 10^7$.

Die Werte von BURNETT bedürfen möglicherweise noch einer weiteren Korrektur, da die ihnen zugrunde liegende Theorie zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer aus nicht-stationären Umsatzmessungen die Dunkelreaktion nicht berücksichtigt. Diese ist bei 25°C (der BURNETTSchen Meßtemperatur) zwar recht gering, fällt aber trotzdem ins Gewicht, da die BURNETTSchen Bruttogeschwindigkeiten ebenfalls sehr klein sind. Aus seiner Arbeit¹⁹ und einer von BOUNDY und BOYER²⁴ angegebenen Formel für die Dunkelpolymerisation reinen Styrols entnimmt man, daß die Dunkelpolymerisationsgeschwindigkeit bei BURNETT immerhin 15 % der Gesamtgeschwindigkeit betragen kann. Ein solcher Wert kann nach der Theorie von BATEMAN und GEE¹²

²⁴ R. H. BOUNDY und R. F. BOYER, „Styrene“, New York 1952.

²⁵ A. V. TOBOLSKY und J. OFFENBACH, J. Polymer Sci. **16** (1955) 311.

sowie MATHESON⁹ Abweichungen von 50 oder mehr Prozent in der mittleren Lebensdauer bedingen. Dies ist aus den Kurven A und C der Abb. 3 zu ersehen.

Überblickt man das bisher Gesagte, dann fällt es schwer, sich für einen wahrscheinlichsten Wert der Konstanten zu entscheiden. Diese Diskussion sollte nur mögliche Fehlerquellen aufzeigen, kann aber nicht definitive Fehler beseitigen. Das letztere ist zwar erstrebenswert und, wie man sieht, bei polymerisationskinetischen Arbeiten besonders nötig, aber ohne genaue Kenntnis der experimentellen Bedingungen, unter denen die verschiedenen Autoren arbeiten, unmöglich.

Mit Sicherheit darf man sagen, daß die von MELVILLE und VALENTINE²⁰ angegebenen wahrscheinlichsten Werte (korrigiert auf Kombination)

$$\begin{aligned} k_w &= 19,8 \pm 5 && \text{Liter/Mol} \cdot \text{s und} \\ k_a &= (0,4 \pm 0,2) \cdot 10^7 && \text{Liter/Mol} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

nach den Ergebnissen dieser Arbeit als zu klein angesehen werden müssen, während die Werte von MATHESON und Mitarbeitern¹¹ sowie BURNETT¹⁹ (die letzteren nach Korrektur) erhöhtes Gewicht erhalten. Ungeklärt bleibt die Abweichung der Werte von MELVILLE und VALENTINE²⁰. Läßt man die Ergebnisse von BAMFORD und DEWAR¹⁸, die auf Grund ganz anderer methodischer und theoretischer Bedingungen erhalten wurden, unberücksichtigt, so darf man heute als wahrscheinlichste Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Styrolpolymerisation bei 15°

$$\begin{aligned} k_w &= 40 \pm 20 && \text{kg/Mol} \cdot \text{s und} \\ k_a &= (4,0 \pm 2,0) \cdot 10^7 && \text{kg/Mol} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

ansehen.

Es soll jedoch noch einmal erwähnt werden, daß die angegebenen Mittelwerte und Fehlergrenzen noch nicht exakt zu erhalten sind. Sie enthalten zwangsläufig Mängel, die erst bei Vorliegen weitaus zahlreicherer Arbeiten behoben werden können.

Herrn Direktor Prof. Dr. W. MEYER und der Firma Osram, Berlin, danken wir für Überlassung eines Zündgerätes, Herrn Mechanikermeister W. SCHULZ aus dem Fritz Haber-Institut für die Hilfe beim Bau der Apparate. Für sachliche und personelle Mittel, die durch den Senat von Berlin aus dem ERP-Fonds zur Verfügung gestellt wurden, bedanken wir uns ebenfalls herzlich.

Aus dem Fritz Haber-Institut der Max Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

Thermodynamische Untersuchung des Systems Quecksilber-Cadmium nach der Umlaufmethode

Von

WERNER MEYER-JUNGnick

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 7. 57)

Mit einer Umlaufapparatur werden Dampfdruckmessungen an einer binären Legierung ausgeführt. Das Verfahren wird hinsichtlich Genauigkeit und experimenteller Schwierigkeiten mit bekannten Methoden verglichen.

1. Die Umlaufmethode

Dieses dynamische Verfahren der Gleichgewichtsbestimmung geht auf J. von ZAWIDZKI¹ zurück. ZAWIDZKI ließ ein Gemisch organischer Flüssigkeiten mit bekannter Zusammensetzung in einem Thermostaten sieden und untersuchte das in einem zweiten Gefäß niedergeschlagene Kondensat. In neuester Zeit haben H. RÖCK u. L. SIEG² eine Umlaufapparatur angegeben, die auch extremen Anforderungen genügt.

Bei diesem Verfahren ermittelt man die Dampfkonzentrationen, die mit bekannten Flüssigkeitskonzentrationen im Gleichgewicht stehen. Man destilliert das Gemisch so lange, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Aus dem gemessenen Gesamtdruck, der Siedetemperatur und der Analyse von Kondensat und Rückstand läßt sich das Dampfdruckdiagramm des Gemisches angeben. Die wichtigsten Fehlerquellen sind (vgl. auch 7):

1. Die Dämpfe dürfen auf dem Wege zur Kondensationsstelle nicht mit zurückfließender kondensierter Flüssigkeit in Berührung kommen.
2. Flüssigkeitsnebel oder Tröpfchen dürfen vom Dampf nicht mitgerissen werden.

¹ J. v. ZAWIDZKI, Z. physik. Chem. 35 (1900) 129.

² H. RÖCK u. L. SIEG, Z. physik. Chem. N. F. 3 (1955) 355 (daselbst weitere Literaturangaben).

Bis heute wurden allein Flüssigkeitsgemische mit mäßig hohen Siedepunkten und Dichten untersucht. Nur E. S. PERRY u. R. E. FUGITT³ benutzten höher siedende und zähe Phthalatgemische.

2. Die Umlaufapparatur

Abb. 1 zeigt den Aufbau der Umlaufapparatur aus Duranglas. Als Grenztemperatur im Vakuumbetrieb kann man 525°C ansetzen.

Die Legierung befindet sich bei *a* im Siedegefäß (Außendurchmesser 65 mm, Höhe bis zum Kopf 290 mm). Bei *b* ist eine Verengung eingezogen. Der Dampf steigt in dem Schornstein *c* hoch und strömt dann

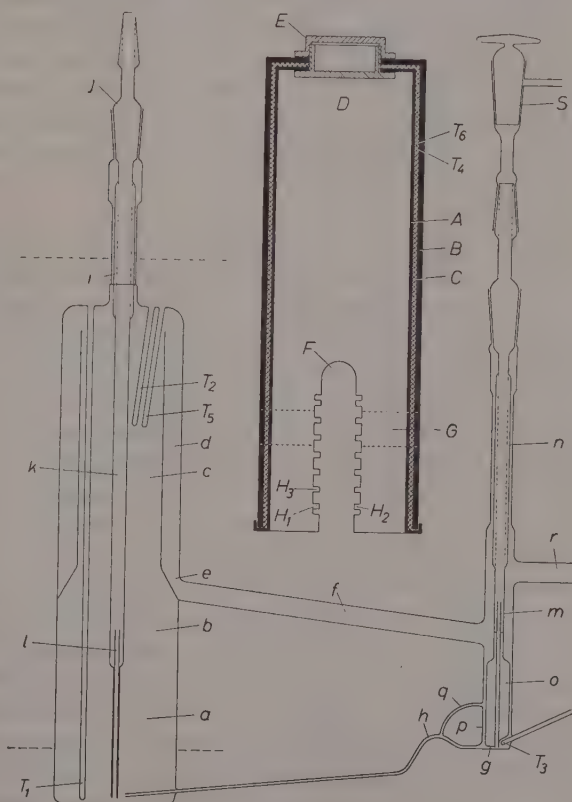


Abb. 1

³ E. S. PERRY u. R. E. FUGITT, Ind. Engng. Chem. **39** (1949) 782.

durch *d* zur Austrittsstelle *e* und von da in den Kondensationsteil *f*. Das Kondensat sammelt sich bei *g* im Überlaufgefäß und läuft nach Überwindung von *h* durch die enge Kapillare zurück nach *a*. Am Kopf ist bei *i* ein KPG-Rohr angesetzt als Dichtung gegenüber der Einfüllöffnung *j*, die außerhalb der temperaturkonstanten Zone liegt. Das KPG-Rohr mit seiner Verlängerung *k* kann gleichzeitig als Probenentnahme benutzt werden. Man saugt dabei Flüssigkeit nach *l* in den Überlauf. Nach Versuchsende läßt sich das Rohr wechseln, *l* absprenken, wiegen, die Legierung herauslösen, das Überlaufgefäß zurückwiegen und wieder ansetzen. Die gleiche Art der Probenahme wurde auf der Kondensatseite angewandt. Da die kondensierte Legierung aber bei Zimmertemperatur flüssig ist, erübrigte sich das Absprenken des Überlaufgefäßes. *m* ist der Überlauf, *n* das KPG-Rohr. *o* ist ein eingepaßtes Totvolumen, das den Kondensatraum so klein wie möglich hält. Die Legierung befindet sich bei *g* etwa bis zur Höhe *p*. *q* ist ein Entlüftungsrohr. *r* und *s* sind Anschlüsse zur Vakuumapparatur über Schliffketten. Genauso ist auch die Anordnung auf der Kopfseite der Apparatur zu denken.

Der Aufbau war bewußt einfach und leicht demontierbar gehalten, um eine bessere Zugänglichkeit zu den Teilen zu haben und um Reinigungen und Reparaturen zu erleichtern. Das Siedegefäß war von einem zylindrischen, genau passenden Kupfermantel umgeben. Den Aufbau des Mantels zeigt die Zeichnung. *A* ist ein inneres Kupferrohr von 2 mm Wandstärke. Über dieses Rohr ist ein weiteres *B* geschoben, ebenfalls mit 2 mm Wandstärke. Dazwischen liegt eine 2 mm dicke Schicht Asbest *C*. Die Rohre sind oben mit Deckel und Bohrung versehen und werden von dem Rohreinsatz *D* mit Schraubgewinde und Gegenmutter *E* zusammengehalten. Dieser Kupfermantel wird über zwei Führungen an einem Präzisionsstativ gehalten und läßt sich auf- und abfahren und über die Umlaufapparatur bewegen. Die Zeichnung des Mantels ist gegenüber der Abbildung des Siedegefäßes um 90° im Uhrzeigersinn gedreht und zeigt bei *F* die Aussparung für den Kondensatansatz. In Höhe des Überlaufs *l* ist außerdem vorne und hinten ein Schauloch *G* angebracht. Der Mantel war mit Asbestpapier überzogen und mit einer gleichmäßigen Heizwicklung aus starkem Konstantanband versehen. Die Wicklung beginnt bei *H*₁. Dieser Vorsprung des äußeren Kupfermantels ist durch ein passendes Porzellanröhrchen isoliert.

Der Mantel wurde bis etwa 30 mm über den Boden des Siedegefäßes geschoben. Damit wurde einmal eine Überhitzung der Flüssigkeit ver-

mieden, außerdem ist so eine Beobachtung der Legierungsoberfläche möglich. Der Mantel reichte über den Kopf der Apparatur hinaus bis zum unteren Teil des KPG-Rohres *i* (gestrichelte Linie). Direkt darüber befand sich eine wasserdurchflossene Kühleiche aus Messing, mit der gleichen zentrischen Öffnung wie der Mantel versehen, mit einem Durchmesser von 150 mm. Sie war ebenfalls an der Stativstange befestigt. Diese Kühleiche leitete die vom Mantel abgestrahlte, nicht unbedeutende Wärme ab und sorgte dafür, daß die Glasschliffe kühl blieben und mit normalem Fett gedichtet werden konnten.

Außer dem Kupfermantel ist auch der Kondensatteil der Apparatur mit einer zweiten getrennten Heizwicklung versehen. Sie ist wieder mit Konstantanband direkt auf das Glas gewickelt und führt von der Dampfaustrittsstelle *e* über das Kühlrohr *f*, den Auffangbehälter und den Boden *g* entlang der Kapillare bis zum Siedegefäß.

Es konnte mit dieser Zusatzheizung ein konstantes Temperaturgefälle zur Dampftemperatur erzeugt werden, und es wurde eine merkliche Abkühlung der siedenden Legierung durch das Kondensat vermieden.

Die Temperatur wird mit *Ni* — *Ni-Cr*-Thermoelementpaaren gemessen, und zwar bei T_1 die Flüssigkeitstemperatur, bei T_2 die Dampftemperatur und bei T_3 die Kondensattemperatur. T_4 ist die Meßstelle für die Manteltemperatur, und T_5 — T_6 sind zwei gegeneinandergeschaltete Thermoelemente, um den Temperaturunterschied zwischen Mantel und Dampf festzustellen.

Die Thermoelemente T_1 , T_2 und T_5 wurden durch die Öffnung im Mantel und in der Kühleiche hinausgeführt. Die Wärmeisolierung erfolgte mit Asbestschnur.

3. Hilfsapparaturen

Die beschriebene Umlaufapparatur war in einem allseitig geschlossenen Abzug aufgebaut und stand mit dem Meß- und Hilfsteil der Gesamtanlage in Verbindung. Als Füllgas wird Wasserstoff benutzt, welcher vor der Verwendung eine Gasreinigung passiert.

Legierungen aus Quecksilber und Cadmium werden schon bei niedriger Temperatur von Sauerstoff angegriffen. Um auch nach stundenlangem Sieden bei 300—450°C keine Oxydation der Legierung zu beobachten, mußte man auf eine einwandfreie Reinigung des Füllgases von Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf Wert legen.

Der Wasserstoff durchströmt eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und einen Glasturm mit „Heratol“⁴ (Chromschwefelsäure auf Kieselgur) zur Beseitigung von organischen Verunreinigungen. Dann passiert das Gas einen Kupferturm (aktives Kupfer auf Kieselgur entfernt bei 180°C den Sauerstoff⁵), einen Blaugeltrockenturm, einen Turm mit Natronkalk zur Beseitigung von Kohlendioxyd und schließlich einen Turm mit Phosphorpentoxyd auf Glaswolle zur Entfernung der letzten Spuren Wasser. An die Gasreinigung schließt sich die Vakuumleitung an.

Es war keine Druckregelung eingebaut. Bei genügend großem Volumen des Meßsystems und absoluter Dichtheit aller Verbindungen und Glasschliffe kann man auf diese Regelung verzichten. Voraussetzung dazu ist eine gute Temperaturkonstanz der gesamten Anlage, besonders der Puffergefäße. Da der Raum während einer Messung keine größere Temperaturschwankung als $\pm 0,5^\circ\text{C}$ aufwies, bewährte sich diese Anordnung.

Auf eine Temperaturregelung war verzichtet worden. Voraussetzung dafür ist einmal eine große Wärmekapazität der Heizkörper und auf der anderen Seite eine gute Konstanz der Netzspannung.

Man muß hier natürlich eine verhältnismäßig lange Aufheizzeit, besonders des Kupfermantels, und eine schwerfällige Temperatureinstellung in Kauf nehmen. Wie weiter unten ausgeführt wird, liegt es an den Besonderheiten des Einpendelns von Gleichgewichtstemperatur und -druck, daß dabei die erwähnten Nachteile der regellosen Heizung nicht ins Gewicht fallen.

Die Flüssigkeitstemperatur, die Dampftemperatur am Kopf, die Manteltemperatur in gleicher Höhe dieser Meßstelle und die Temperatur des Kondensats konnten auf einem 6-Farbenschreiber aufgezeichnet und verfolgt werden. Der Schreiber diente nicht nur zur Überprüfung der Temperaturkonstanz während eines Versuchs, sondern war auch eine wesentliche Hilfe bei der Eingabelung des genauen Siedepunktes.

4. Analyse

Die Dampfkonzentration an Cadmium über der Legierung mußte auch bei höheren Temperaturen äußerst gering sein, dies ließ sich an Hand der bekannten Dampfdruckkurve des Cadmiummetalles ab-

⁴ F. ULLMANN, Enzykl. d. tech. Chem. 2. Aufl., Bd. I, S. 153.

⁵ F. MEYER u. G. RONGE, Angew. Chem. 52 (1939) 637.

schätzen, so daß die üblichen chemischen Trennungs- und Bestimmungsverfahren nicht anwendbar waren.

Das Quecksilber wurde vom Cadmium elektrolytisch quantitativ abgeschieden und die verbliebene Menge Cadmium polarographisch festgestellt.

Die Zersetzungsspannung des Cadmiumnitrats beträgt nach M. LE BLANC⁶ 1,98 Volt. Es wurde bei 1,30 Volt in Platingefäßen mit rotierender Platinanode bei niedriger Konzentration freier Salpetersäure bis zu Beginn der Hydrolyse des Quecksilbernitrats elektrolysiert. Das Quecksilber mußte als Hg^{2+} -Ionen und nicht auch teilweise als Hg_2^{2+} -Ionen vorliegen. Die Elektrolyttemperatur betrug 50°C.

Die von Quecksilber befreite Lösung wurde mit Ammoniak bis zum p_H 9,5 versetzt und in einer mit Ammoniumchlorid abgepufferten ammoniakalischen Grundlösung, die etwa 1% Gelatine und eine geringe Menge Natriumsulfit enthielt, in einem offenen Gefäß polarographiert. Die Temperatur der Proben war jeweils 20°C. Eichmessungen an Cadmiumlösungen bekannter Konzentration ließen die Apparatkonstante bei gleicher Kapillare und Tropfengeschwindigkeit berechnen.

Nach der Erfahrung kann bei dieser Arbeitsvorschrift ein durchschnittlicher Fehler über den gemessenen Konzentrationsbereich von 1,5%, bezogen auf das vorhandene Cd , angenommen werden. Bei extrem niedrigen Cadmiumkonzentrationen erschwerte der Verlauf der Stufen das Ausmessen. Eine gewisse Übung läßt jedoch auch hier noch eine Genauigkeit der Bestimmung auf etwa 3% zu.

Die kleinste bestimmbare Gesamtmenge Cadmium betrug 0,2 mg. Das extremste bestimmbare Molzahlverhältnis Cadmium—Quecksilber war nicht ganz 1:20000.

5. Substanzen

Das benutzte Quecksilber war von bestem Reinheitsgrad. Das Cadmium war nur in 99,98—99,99% Reinheit zu erhalten. Das Quecksilber wurde auf Abwesenheit von Cadmium an einer 25 g-Probe untersucht.

6. Zur Versuchsdurchführung

Nach Füllen des Überlaufs g — Fassungsvermögen 0,6 cm³ — wurden genau gewogene Cadmiumzylinder durch das KPG-Rohr j eingebracht und danach das abgewogene Quecksilber. Das Aufschmelzen der abgewogenen Substanzen in der Apparatur hatte sich schneller und

⁶ M. LE BLANC, Z. physik. Chem. 8 (1891) 299.

genau so exakt erwiesen wie eine Analyse der Legierung mit Hilfe der Probenahme I, wie es zu Anfang getan worden war.

Die Apparatur wurde luftleer gepumpt, mit gereinigtem Wasserstoff gefüllt und aufgeheizt. Der Temperaturanstieg konnte auf dem 6-Farbenschreiber verfolgt werden. Aus der Form der Temperaturkurven ließ sich der Siedepunkt der Legierung eingabeln. Die Manteltemperatur wurde so geregelt, daß sie etwa 50°C hinterherhinkte — um einen unerwünschten Wärmeübergang auf die Legierungsoberfläche zu vermeiden, und um das Thermoelement im Kopf der Apparatur (T_2) nur vorzuwärmen. Bei Siedebeginn stieg die Temperatur dieser Meßstelle ziemlich schnell an. Bei konstanter Mantelheizung wurde nun der Heizstrom der Bodenheizung Stufe um Stufe verringert, bis die Legierungsoberfläche sich wieder in Ruhe befand. Erneutes Aufheizen gestattete ein gutes Feststellen des Siedepunktes. Zur Sicherheit wurden die beschriebenen Vorgänge mehrmals wiederholt.

Um die Fehler bei der Eingabelung des Siedebeginns auszuschalten, unternahmen wir zuerst Messungen an reinem Quecksilber. Es zeigte sich dabei, daß sehr leicht Überhitzungseffekte die Temperaturmessung verfälschten und daß es sehr schwierig war, einen reproduzierbaren Zustand der siedenden Flüssigkeit bei verschiedenen Drucken festzustellen und einzuhalten. Deshalb war der Kupfermantel nicht ganz bis auf den Boden geführt, und deshalb mußte auch eine Überheizung der Flüssigkeit durch Feststellen des Strombedarfs bei Siedebeginn vermieden werden.

Die zweite Hauptfehlerquelle ist der Siedeverlauf. Es lassen sich keine allgemeinen Aussagen aufzeigen; die Befunde sind rein heuristisch und als spezielle Arbeitsweise schließlich festgelegt worden. Das Verhalten der metallischen Flüssigkeit war von Fall zu Fall, je nach Zusammensetzung und Beschaffenheit — vor allem der Oberfläche (Oxydhaut) — verschieden. Die beiden Extremfälle sind einmal ein dauerndes ruhige Absieden von der normal bewegten Oberfläche, zum anderen ein langsames, aber beträchtlich werdendes Überheizen bei völlig ruhiger Oberfläche, dann ein explosionsartiges Verdampfen mit anschließender Abkühlung und Wiederholung dieses Vorganges. Beide Zustände ließen sich oftmals durch Klopfen an der Apparatur aufheben, und nach einer gewissen Zeit schien sich ein Gleichgewicht zwischen Heizleistung, d. h. Verdampfungsgeschwindigkeit, und die für den Dampf geeignete Form, die Flüssigkeit zu verlassen, gefunden zu haben. War erst einmal ruhiges Sieden erreicht, so blieb dieser Zustand

zumeist auch erhalten. Ausnahmen waren cadmiumreiche Legierungen, die nur noch explosionsartig verdampften. Die Versuche mußten bei diesen Konzentrationen abgebrochen werden.

Zu Beginn der Versuche war besonderer Wert darauf gelegt worden, eine völlig blanke Legierungsoberfläche zu erhalten. Es zeigte sich aber bei cadmiumreichen Legierungen, daß es gar nicht so wünschenswert war, eine völlig blanke, sozusagen keimfreie Oberfläche zu haben; denn diese Legierungen neigten alle zu Siedeverzügen. Die beiden in die Flüssigkeit mündenden Kapillaren — besonders das in der Mitte befindliche Proberohr — hatten anscheinend auch eine verzugsenthemmende Wirkung.

Bei den Vorversuchen mit reinem Quecksilber hatte sich ergeben, daß man eine gewisse Überheizung der Flüssigkeit einhalten mußte, um die bekannten T - p -Werte zu erhalten. Diese um 3°C erhöhte Temperatur zur Dampfmeßstelle wurde bei allen Versuchen eingehalten, sie bestimmte auch die Verdampfungsgeschwindigkeit ($5\text{--}8\text{ cm}^3$ in der Stunde). Nimmt man an, daß das Absieden in der Hauptsache vom Boden aus geschieht, und berücksichtigt man den Druck der Quecksilbersäule ($15\text{--}20\text{ mm}$), so läßt sich eine Temperaturerhöhung von etwa $1\text{--}2^{\circ}\text{C}$ erklären. Es zeigte sich, daß nach dieser Vorschrift die Bewegung der Oberfläche bei den verschiedenen Proben gleich war. Man beobachtete ein gleichmäßiges Wallen der Flüssigkeit, ohne daß Tropfen hochgeschleudert wurden.

Nach der Eingabelung des Siedepunktes bei willkürlich vorgegebenem Druck variierte man diesen nun allmählich, um die gewünschte Temperatur zu erhalten. Nach Erreichen der Arbeitstemperatur wurde dann auch der Mantel auf die Temperaturdifferenz 0 hochgeheizt. Bei einiger Übung brauchte man nach der Temperatureinstellung nicht mehr zu korrigieren.

Eine Beobachtung des Versuchs war bei Spannungskonstanz des Netzes nicht erforderlich, bei Schwankungen mußte allerdings nachgeregelt werden.

Nach Abbruch des Versuchs konnte man das Gefäß bei Legierungen mit geringem Cadmiumgehalt völlig abkühlen lassen, auch bei solchen, die bei Zimmertemperatur fest waren. Von ungefähr 25 Atomprozenten Cadmium an wäre jedoch das Glasgefäß zersprengt worden, man durfte die Legierung also nur bis auf Erstarrungstemperatur erkalten lassen und mußte die Probe durch entsprechende Beheizung bis zum nächsten Versuch flüssig halten.

Waren die Messungen an einer Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, so wurde die Legierung gewechselt. Dazu wurde das Metallgemisch mit Hilfe eines eingebrachten Steigrohres flüssig entnommen. Der größte Teil der Legierung ließ sich so entleeren, der Rest wurde tropfenweise mit Quecksilber verdünnt und war so beim Abkühlen ungefährlich. Das Ganze ging unter dauernder Wasserstoffspülung vor sich.

7. Fehlerabschätzung

Es soll versucht werden, die wichtigsten Fehlerquellen aufzuzeigen, und wenn möglich, deren Größe und Einfluß abzuschätzen. Man kann die Fehlermöglichkeiten unterteilen in solche der Druckmessung, Temperaturmessung, Druckkonstanz, Temperaturkonstanz, Siedevorgang, Gleichgewichtseinstellung, Kondensatprobe, Analyse von Legierung und Kondensat.

Bei Ablesung des Druckes mit einem Kathetometer ist mit einem mittleren wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,07$ mm zu rechnen.

Eine Temperaturmessung genauer als $\pm 0,5^\circ\text{C}$ im Bereich 250 bis 450°C war nicht erforderlich. Über die Abweichung der in der siedenden Legierung gemessenen Temperatur von der wirklichen läßt sich kaum etwas sagen.

Die Druckkonstanz hängt von der Temperaturkonstanz ab. Die Temperaturschwankung der Heizung der Umlaufapparatur — besonders ins Gewicht fällt hier die Mantelheizung — betrug höchstens $\pm 2^\circ\text{C}$. Wegen des großen Puffervolumens verkleinert sich der Einfluß, so daß man mit $\pm 0,05\%$ Druckschwankungen rechnen kann. Eine Schwankung der Temperatur der Puffergefäße während der Messung um $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ergibt einen Fehler im Druck von $\pm 0,15\%$.

Siedevorgang und Gleichgewichtseinstellung sind beide miteinander verknüpft und sind die wichtigsten Fehler bei der thermodynamischen Auswertung der Meßergebnisse. Auch hier muß man zufrieden sein, durch eine gleichartige Wiederholung eines einmal für richtig gehaltenen Ablaufs die zufälligen Fehler auf ein Minimum reduziert zu haben.

Der große Einfluß des Rücklaufs von kondensiertem Dampf gegen den Dampfstrom ist bekannt, und er ist bei den weit auseinanderliegenden Partialdampfdrücken der beiden Komponenten besonders kritisch. Man konnte den Siede- und Rücklaufvorgang bequem beobachten. Die Umlaufapparatur mit ihrem Mantel und der Bodenheizplatte waren so entwickelt worden, daß ein Rückfluß nicht mehr

— oder nur noch in geringstem Umfange — feststellbar war. Die Änderung der Cadmiumkonzentration des Dampfes bei vorgegebener Siedetemperatur aber veränderter Manteltemperatur war untersucht worden, und dabei ergab eine Temperatursteigerung von 3—5°C keinen Einfluß, der größer als die Fehlerbreite war.

Die Kondensatmenge im Behälter betrug 0,6 cm³. Bei einer stündlichen Verdampfungsleistung von 5—8 cm³ können kaum Zweifel bestehen, daß nach durchschnittlich vierstündigem Betrieb die wirkliche Dampfkonzentration vorlag.

Die Einwaage der Substanzen ist auf 0,1 % genau. Die Veränderung der Konzentration während der Versuchsreihe — es wurde ja nur das Quecksilber ersetzt — ist bei der äußerst geringen Cadmiumkonzentration im Dampf zu vernachlässigen, die Konzentrationschwankungen durch den tropfenweise erfolgenden Rücklauf des Kondensats ebenfalls. Der Fehler der Kondensatanalyse beträgt, wie schon erwähnt, durchschnittlich 1,5 % der Cadmiummenge.

Am Beispiel der Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten des Cadmiums soll der größte Relativfehler berechnet werden.

$$f_{Cd} = \frac{P \cdot \xi''_{Cd}}{p_{Cd} \cdot \xi'_{Cd}}$$

$$\left| \frac{\Delta f_{Cd}}{f_{Cd}} \right| = \left| \frac{\Delta P}{P} \right| + \left| \frac{\Delta p_{Cd}}{p_{Cd}} \right| + \left| \frac{\Delta \xi''_{Cd}}{\xi''_{Cd}} \right| + \left| \frac{\Delta \xi'_{Cd}}{\xi'_{Cd}} \right|$$

Für 360°C und $\xi'_{Cd} = 0,5$ ist $P = 290$ Torr; $p_{Cd} = 0,37$ Torr und $\xi''_{Cd} = 0,0005$. Daraus folgt:

$$\left| \frac{\Delta f_{Cd}}{f_{Cd}} \right| < 0,1.$$

Wir rechnen mit einem wahrscheinlichsten Relativfehler von ± 3 —4 %. Der Fehler in f_{Cd} ist so groß, weil in diesem Temperaturintervall die Dampfdruckkurve des Cadmiums steil ansteigt. Der Aktivitätskoeffizient f_{Hg} ist wesentlich genauer zu bestimmen.

8. Versuchsergebnisse

Das vereinfachte Zustandsdiagramm des Systems Cadmium-Quecksilber zeigt Abb. 2. J. H. HILDEBRAND u. Mitarb.⁷ untersuchten die Gesamtdrucke über Legierungen verschiedener Konzentration mit einer statischen Methode bei 322°C. Später bestimmten J. S. PEDDER u. S. BARRAT⁸ die Quecksilberaktivitäten nach der WARTENBERGSchen Mitführungsmethode bei 283,5°C.

⁷ J. H. HILDEBRAND u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 545.

⁸ J. S. PEDDER u. S. BARRAT, J. chem. Soc. [London] (1933) 537.

In dieser Arbeit wurden Legierungen von 8,75 bis zu 90,7 Atomprozent Cadmium in einem Temperaturbereich von 275—400°C untersucht. Die Variation der Temperatur in einer Versuchsreihe, d. h. bei einer Cadmiumkonzentration, war begrenzt, da der Gesamtdruck 760 Torr nicht übersteigen und zur anderen Seite möglichst 100 Torr nicht unterschreiten durfte. Bei geringem Druck waren die Siedevorgänge nicht mehr überschaubar und die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes äußerst erschwert. Legierungen mit hohem Cadmiumgehalt zeigten ebenfalls unkontrollierbare Siedeerscheinungen — meistens traten explosionsartige Siedeverzüge auf —, so daß gute Ergebnisse nur bis zu einer Legierung mit 78,8 Atomprozenten Cadmium zu erhalten waren.

Theoretisch hat man die Möglichkeit, Isothermen von $\xi_{Cd} = 0$ bis 1 durchzumessen, wenn diese zwischen der Siedetemperatur des Quecksilbers bei 760 mm von 357°C und dem Schmelzpunkt des Cadmiums von 321°C liegen. Der Dampfdruck des reinen Cadmiums (H. BRAUNE⁹) beträgt bei 350°C $p_{Cd} = 0,274$ Torr und bei 360°C $p_{Cd} = 0,372$ Torr. Praktisch sind mit einer Umlaufapparatur Gesamtdrucke bis zu 50 Torr zu bestimmen. Bei 350°C besitzt eine Legierung mit $\xi_{Cd} = 0,75$ diesen Dampfdruck. Ist einmal die Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten des Quecksilbers bei großen Cadmiumkonzentrationen experimentell unmöglich, so gestattet auf der anderen Seite der äußerst geringe Partialdruck des Cadmiums eine Bestimmung von f_{Cd} ebenfalls nicht für kleine Cadmiumkonzentrationen.

Bei 350°C konnte die Cadmiumdampfkonzentration bis zu einer Legierung mit $\xi_{Cd} = 0,257$ bestimmt werden.

Für die Auswertung sind bekannt: P , ξ'_{Hg} , ξ'_{Cd} , ξ''_{Cd} ; p_{Hg} und p_{Cd} waren der Literatur entnommen¹⁰.

Daraus lassen sich die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten berechnen.

Nach C. WAGNER¹¹ ist es bequem, nach

$$\log f_1 = \int_0^{\xi_2} \frac{\log f_2}{(1-\xi_2)^2} d\xi_2 - \frac{\xi_2}{(1-\xi_2)} \log f_2$$

graphisch zu integrieren; die Kurve ist von $\xi_2 = 0$ bis $\xi_2 = 1$ endlich.

⁹ H. BRAUNE, Z. anorg. Chem. **111** (1920) 109.

¹⁰ J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch f. Chem. u. Physiker, Springer 1949. — LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen, Springer 1936.

¹¹ C. WAGNER, Im „Handbuch der Metallphysik“ G. MASING, Bd. I, Teil 2, Leipzig 1940, „Thermodynamik metall. Mehrstoffsysteme“.

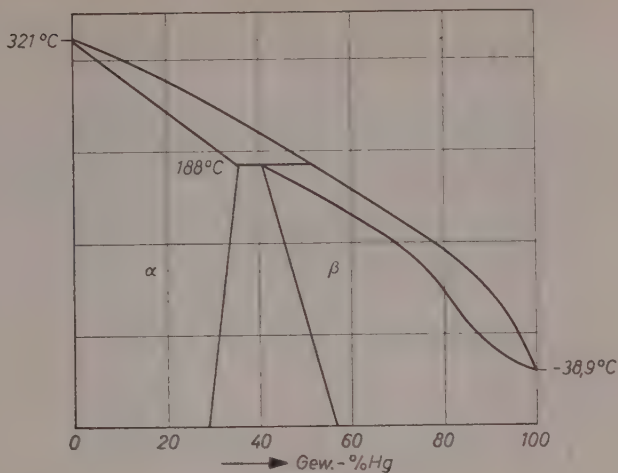


Abb. 2

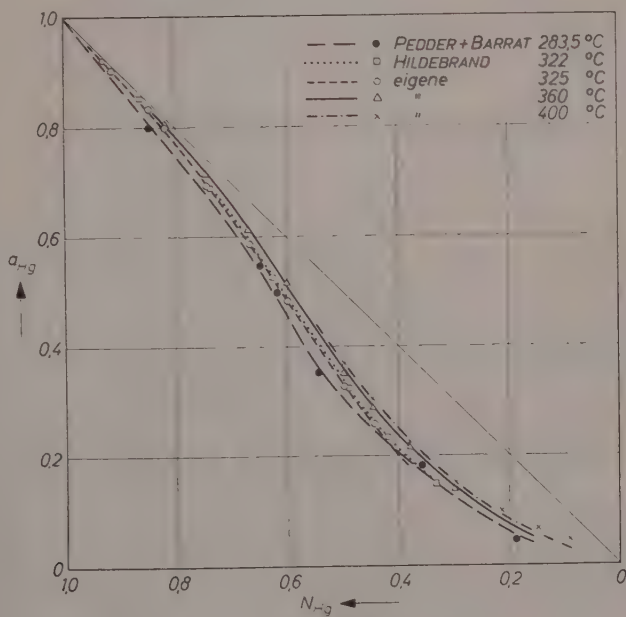


Abb. 3

Die Genauigkeit der erhaltenen f_1 -Werte darf allerdings nicht überschätzt werden, da f_2 im Grenzbereich $\xi_2 \rightarrow 1$ nicht gut bekannt ist.

Zumindest gestattet diese Integration eine Überprüfung der gemessenen f_1 -Werte auf ihre thermodynamische Richtigkeit.

Als Beispiel für die erhaltenen Werte zeigt die Tab. 1 die Ergebnisse für die 360°C-Isotherme.

Die graphische Integration des Aktivitätskoeffizienten des Cadmiums wurde nach vorhergehender graphischer Mittelung der Diagrammwerte durchgeführt.

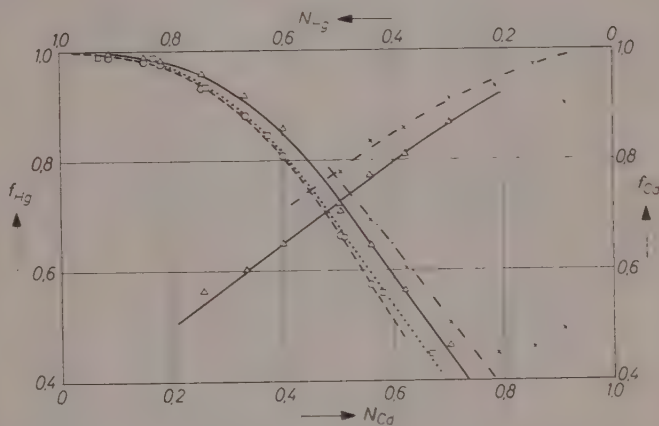


Abb. 4

Abb. 3 zeigt die Aktivitäten des Quecksilbers der eigenen Arbeit und der erwähnten Autoren; Abb. 4 die Aktivitätskoeffizienten von Cadmium und Quecksilber.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten (Abb. 5 und 6) einer Mischung konstanter Zusammensetzung läßt sich die differentielle Mischungswärme berechnen (Tab. 2).

Tab. 2 (Abb. 7) bringt ebenfalls die Werte der partiellen molaren Zusatzpotentiale $\Delta \mu_{Hg}^E$, $\Delta \mu_{Cd}^E$, der molaren freien Zusatzenthalpie $\Delta \bar{G}^E$ und der molaren Zusatzentropie $T \Delta \bar{S}^E$ für 360°C. (Die mit $+$ versehenen Größen sind aus den graphisch bestimmten Cadmiumaktivitätskoeffizienten berechnet worden.)

Tabelle 2

 $T = 275-400^{\circ}\text{C}$ $T = 360^{\circ}\text{C}$

$1-\xi_{H_2}$	$\Delta\bar{H}_{H_2}$	$\Delta\bar{H}_{C_d}$	$\Delta\bar{H}$	$\Delta\mu_{H_2}^E$	$\Delta\mu_{C_d}^E$	$\Delta\bar{G}^E$	$T\Delta S^E$ cal Mol
0,088	— 64			— 8,7	—719+	— 71+	
0,151	— 69			— 18,0	—747+	—143+	
0,182	— 275			— 24,4	—720+	—151+	
0,257	— 500	—2480	—1010	— 55,6	—720	—226	784
0,335	— 960	—2340	—1422	—110	—642	—288	1134
0,402	—1160	—2140	—1554	—196	—548	—337	1217
0,505	—1550	—1760	—1658	—445	—420	—432	1226
0,559	—1800	—1650	—1718	—558	—325	—427	1291
0,623	—1920	—1030	—1368	—732	—218	—413	955
0,702	—2780	—1000	—1530	—972	—178	—415	1115
0,788	—2980	— 860	—1310				

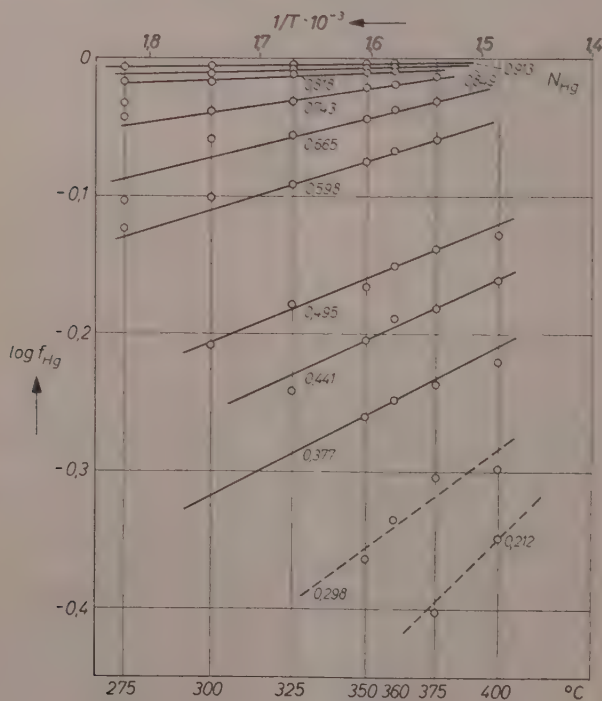


Abb. 5

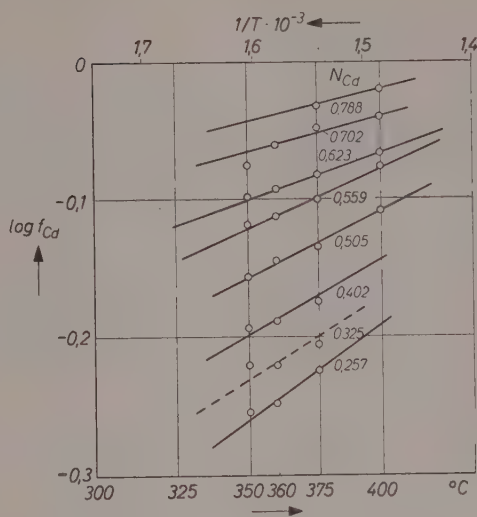


Abb. 6

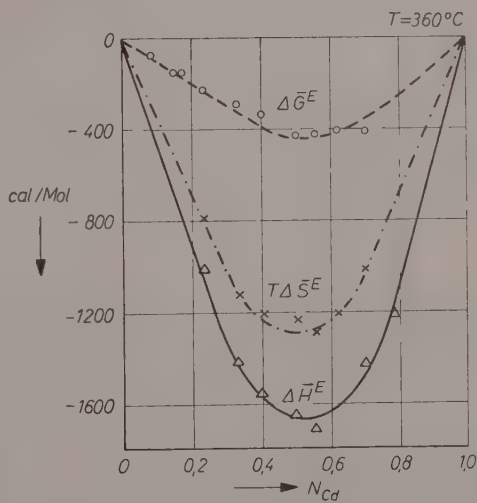


Abb. 7

9. Vergleich der Arbeitsmethoden

Das System Cadmium-Quecksilber ist nach drei verschiedenen Arbeitsmethoden untersucht worden.

PEDDER u. BARRAT benutzten die Mitführungsmethode. Die größte Fehlerquelle bei diesem Verfahren ist die Annahme, daß die Sättigung des Inertgasstromes mit Substanz wirklich in linearer Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt, denn nur dann ist eine lineare Interpolation auf die Strömungsgeschwindigkeit 0 — wie es getan wird — zulässig.

HILDEBRAND u. Mitarb. arbeiteten nach der statischen Methode. Sie erhitzten zwei kleine Manometer, das eine mit der Legierung, das andere mit reinem Quecksilber beschickt, die mit einem gemeinsamen Drucksystem verbunden waren, in einem Thermostaten. Die Flüssigkeitsspiegel des Amalgams wurden auf 0 eingestellt und die Höhendifferenz im Quecksilbermanometer gemessen, welche direkt den Unterschied des Quecksilberdampfdruckes über der Legierung zu dem des reinen Quecksilbers angibt. Die Legierungen wurden in dem Manometer unter Wasserstoff aufgeschmolzen, so daß eine gute Reinheit anzunehmen ist. Die eigene Untersuchung mit einer Umlaufapparatur ist ausführlich beschrieben worden. Die Hauptfehlerquellen sind, rückblickend betrachtet, das nicht sehr exakte Feststellen des Siedebeginns und die verschiedenartigen Siedeerscheinungen bei extremen Drucken und Konzentrationen.

Über die Fehler in den Absolutwerten ist keine Aussage zu machen, wenn auch die befriedigende Übereinstimmung der f_{Hg} -Werte nach HILDEBRAND mit denen der eigenen Arbeit für die 325°C-Isotherme eine wahrscheinliche Bestätigung ihrer Richtigkeit ist.

10. Zusammenfassung

Es wurden Versuche gemacht, mit Hilfe einer modifizierten Umlaufapparatur Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte an metallischen Mischphasen zu bestimmen, nämlich an dem System Quecksilber-Cadmium von 275—400°C.

Die Funktionen $\Delta \bar{G}^E$, $\Delta \bar{H}$ und $\Delta \bar{S}^E$ für eine mittlere Temperatur von 360°C werden aus Meßdaten berechnet.

Die erhaltenen Meßergebnisse werden mit Literaturwerten verglichen und die experimentellen Methoden auf ihre Fehlermöglichkeiten untersucht; die Methode scheint grundsätzlich brauchbar.

Herrn Professor Dr. W. Jost dankt der Verfasser für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützungen bei der Durchführung.

Formelzeichen

$\Delta \bar{G}^E$ = Zusätzliche Änderung der GIBBSschen Enthalpie beim Mischen pro Mol

$\Delta \mu^E$ = Zusätzliche Änderung des chemischen Potentials beim Mischen pro Mol

$\Delta \bar{S}^E$ = Zusätzliche Mischungsentropie pro Mol

$\Delta \bar{H}$ = Mischungsenthalpie pro Mol

P = Gesamtdampfdruck

p'_i = Dampfdruck der reinen Komponente i

ξ_{oi} = Molenbruch Komp. i in flüssiger Phase

ξ''_i = Molenbruch Komp. i in dampfförmiger Phase

a_i = Aktivität der Komponente i

f_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i

Über die thermodynamischen Eigenschaften des Systems Nitrocellulose - Aceton

Von

H. DIENER und A. MÜNSTER

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. 7. 57)

Zusammenfassung

Die Verdünnungsentropie des Systems Nitrocellulose-Aceton ist durch Messungen des osmotischen Druckes bei 15° und 40°C im Bereich der Molekulargewichte von 20 000 bis 400 000 bestimmt worden. In Übereinstimmung mit den Voraussagen der Theorie, besitzt die Verdünnungsentropie bei einem Molekulargewicht von etwa 150 000 den Wert der idealen Lösung. Bei höheren Molekulargewichten sinkt sie unter diesen Wert ab, bei niedrigeren Molekulargewichten steigt sie beträchtlich darüber an. Im Zusammenhang mit den osmotischen Messungen werden die Membranfrage und die Auswertungsmethode ausführlicher diskutiert.

Obwohl über das System Nitrocellulose-Aceton in der Literatur zahlreiche Untersuchungen (osmotischer Druck, Lichtstreuung, Viskosität, Ultrazentrifuge usw.) vorliegen, ist die Verdünnungsentropie dieses Systems nur einmal vor fast 20 Jahren von G. V. SCHULZ^{1, 2} bestimmt worden. SCHULZ fand damals an einer Fraktion vom mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_n = 82\,000$, daß in verdünnten Lösungen die Verdünnungsentropie nahezu den aus der Theorie der idealen Lösung berechneten Wert besitzt. Dieses Ergebnis erschien unvereinbar mit den in den folgenden Jahren sich entwickelnden Anschauungen über die Struktur der makromolekularen Lösungen und wurde daher verschiedentlich angezweifelt^{3, 4}. Da unter diesen Umständen eine Nach-

¹ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 1.

² G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 319.

³ CH. BOISSONNAS u. K. H. MEYER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 108.

⁴ K. H. MEYER u. H. MARK, Hochpolymere Chemie, Bd. II, Leipzig 1940. S. 553.

prüfung und Erweiterung des experimentellen Materials wünschenswert erschien, wurde von dem einen von uns eine umfassende Untersuchung des Systems Nitrocellulose-Aceton in Angriff genommen^{5, 6}. Die Arbeiten, die damals aus äußeren Gründen unterbrochen werden mußten, konnten erst kürzlich wieder aufgenommen werden. Nachdem früher^{5, 6} gezeigt worden ist, daß der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes in der von der Theorie geforderten Weise vom Molekulargewicht abhängt, berichten wir im folgenden über Messungen der Verdünnungsentropie an Fraktionen im Bereich der Molekulargewichte von 20000 bis 400000.

1. Herstellung und Charakterisierung der Fraktionen

Als Ausgangsmaterial diente Rohbaumwolle der Fa. P. Hartmann (Heidenheim-Brenz). Dieselbe wurde je 10 Std. mit Aceton und Benzol extrahiert, anschließend bei Raumtemperatur an der Luft und dann im Vakuum getrocknet. Das in dieser Weise vorbehandelte Produkt wurde in 2%iger Natronlauge, der etwa 1% Na-Dithionit zugesetzt war, unter Durchleiten von reinem Stickstoff (Fa. Osram) 6 Std. gekocht. Danach wurde schnell abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das Produkt blieb mehrere Tage in häufig gewechseltem destilliertem Wasser stehen und wurde dann nochmals in wasserfeuchtem Zustand 4 Std. mit Aceton, darauf 4 Std. mit Benzol extrahiert. Anschließend wurde wieder an der Luft und im Vakuum getrocknet.

Da die bei den früheren Untersuchungen angewandte vollständige Durchfraktionierung des Nitrats aus verschiedenen Gründen nicht ganz befriedigt hatte, wurde diesmal ein anderer Weg zur Herstellung der Fraktionen gewählt. Die gereinigte Baumwolle wurde bei 55°C im Thermostaten mit 6,8%iger Kaliumbisulfitlösung abgebaut. An einem kleinen Ansatz wurde zunächst mit Hilfe von viskosimetrischen Messungen in Kupfertetraminhydroxyd (Auswertung nach G. V. SCHULZ⁷) der Zusammenhang zwischen mittlerem Polymerisationsgrad und Abbauprodukten ermittelt. Beim Abbau der Gesamtmenge wurden dann zu bestimmten Zeiten — entsprechend dem gewünschten Polymerisationsgrad — jeweils etwa 7 g entnommen. Die in dieser Weise hergestellten acht Abbauprodukte wurden mit Wasser, anschließend mit Aceton, gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Die Nitrierung wurde nach der Vorschrift von STAUDINGER u. MOHR⁸ durchgeführt. Die ausgewaschenen Nitrate wurden 20 Stdn. in Methanol stabilisiert, an Luft bei Zimmertemperatur und anschließend im Vakuum über P_2O_5 bei 4°C getrocknet.

Die Nitrocellulosen wurden einem Fraktionierungsprozeß unterworfen, der die Entfernung der höchst- und niedrigstmolekularen Anteile zum Ziel hatte. Der

⁵ A. MÜNSTER, Z. physik. Chem. **197** (1951) 17.

⁶ A. MÜNSTER, J. Polymer Sci. **8** (1952) 633.

⁷ G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. **17** (1954) 60.

⁸ H. STAUDINGER u. R. MOHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2296.

1%igen Lösung des Nitrats in Aceton wurde bei 20°C im Thermostaten ein Aceton-Wassergemisch 1:4 bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Dann wurde auf 40°C erwärmt, wobei die Trübung verschwand. Nach Abkühlen auf 20°C blieb die Lösung über Nacht bei dieser Temperatur stehen. Am nächsten Morgen hatte sich die Fällung klar abgesetzt. Der Überstand wurde dekantiert, der Niederschlag verworfen. Mit der dekantierten Lösung wurde eine gleichartige Operation vorgenommen, bei der jedoch diesmal der Niederschlag zurückbehalten und in Aceton zu einer möglichst konzentrierten Lösung gelöst wurde. Beim Eingießen derselben in Wasser fiel das Nitrat in faseriger Form aus. Alle Präparate waren rein weiß und frei von mechanischen Verunreinigungen.

Die Stickstoffgehalte der Fraktionen wurden nach der Methode von DUMAS bestimmt*. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Stickstoffgehalt und Uneinheitlichkeit der Fraktionen*

Fraktion	Stickstoffgehalt	U
I	13,85	0,208
II	13,88	0,196
III	13,66	0,164
IV	13,58	0,128
V	13,82	0,147
VI	13,48	0,124
VII	13,55	0,115
VIII	13,45	0,095
Mittel	13,66	

Die Werte zeigen den schon früher⁵ beobachteten geringfügigen Gang mit dem Molekulargewicht. Aus dem Mittelwert 13,66 % ergibt sich für den monomeren Baustein ein Molekulargewicht $M_0 = 287$. Dieser Wert ist beim Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie benutzt worden. Die chemischen Unterschiede zwischen den Fraktionen waren offenbar geringer als bei den früheren Präparaten (vgl. Abb. 4).

Um eine Vorstellung über die Polymolekularität der Fraktionen zu gewinnen, wurden Proben derselben in Unterfraktionen zerlegt und daraus nach G. V. SCHULZ⁹ unter der Annahme einer GAUSSschen Ver-

* Die Analysen wurden im Analytischen Laboratorium des Instituts für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M. von Frau SPIETSCHKA ausgeführt.

⁹ G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. 5 (1950) 83.

teilung die Verteilungskurven konstruiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Man sieht, daß auch bei dem von uns benutzten Verfahren zur Herstellung der Fraktionen die Polymolekularität stark mit dem Molekulargewicht zunimmt. Aus den osmotischen Molekulargewichten \bar{M}_n und den Halbwertsbreiten H der Verteilungskurven ergeben sich die Gewichtsmittel der Molekulargewichte \bar{M}_w nach der Formel

$$\bar{M}_w = \bar{M}_n + 0,1803 H^2 M_0^2 / \bar{M}_n. \quad (1)$$

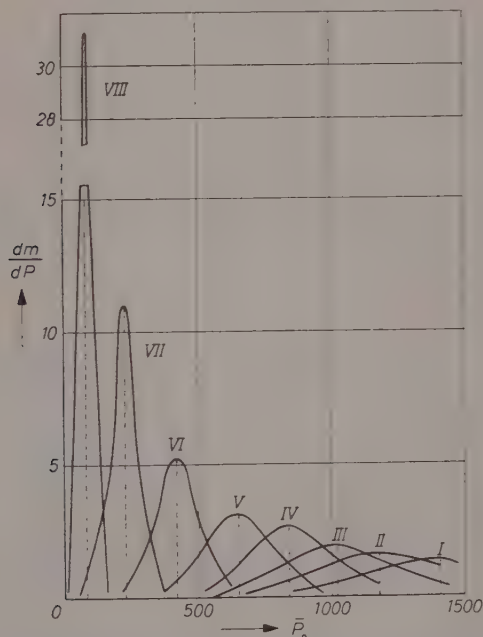


Abb. 1. Massenverteilungsfunktionen der Fraktionen
 (als GAUSSsche Kurven approximiert)

Die von G. V. SCHULZ¹⁰ definierte Uneinheitlichkeit U ist dann

$$U = \frac{\bar{M}_w - \bar{M}_n}{\bar{M}_n}. \quad (2)$$

Die U -Werte der Fraktionen sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt; sie nehmen ebenfalls mit dem Molekulargewicht zu.

¹⁰ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 43.

Als Lösungsmittel für die Meßlösungen diente Aceton „Für chromatographische Zwecke“ der Fa. Merck-Darmstadt. Dasselbe wurde nach zweitägigem Stehen über wasserfreiem CaCl_2 über Ca -Spänen destilliert. Der Brechungsindex wurde mit dem ABBE-Refraktometer zu $n_{20}^D = 1,3595$ bestimmt (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN 5. Aufl. Bd. II, S. 970 $n_{20}^D = 1,35931$). Für die osmotischen Messungen wurde jede Meßlösung gesondert eingewogen. Die Lösungen blieben vor der Messung 3 Wochen unter gelegentlichem Schütteln stehen, um eine möglichst weitgehende Homogenisierung zu erreichen.

2. Meßmethoden

Für die osmotischen Messungen wurden Osmometer nach HELLFRITZ¹¹, die aus vernickeltem Messing hergestellt waren, benutzt.

Die Küvetten, welche die Osmometer enthielten, befanden sich in einem aquariumähnlichen Glasgefäß, das an einen Thermostaten angeschlossen war. Die Temperatur konnte auf $0,03^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Die Niveaudifferenzen wurden mit Hilfe eines Ablesemikroskopes (Fa. Fuess, Berlin-Steglitz) auf $0,01\text{ mm}$ genau abgelesen. Die Ungleichheit der beiden Kapillaren des Osmometers machte eine Bestimmung des Nullwertes erforderlich, die zur Kontrolle häufig wiederholt wurde. Der Wert dieser Nullpunktskorrektur betrug im Mittel $0,05\text{ mm}$.

Als Membranen wurden Ultracellafilter der Membranfiltergesellschaft Göttingen, Sorten „feinst“ und „allerfeinst“ (letztere für Fraktionen mit $\bar{M}_n < 100\,000$), $\varnothing 8\text{ cm}$, verwendet. Sie wurden mit einem Gemisch Aceton-Wasser 1:1 auf Aceton umgestimmt. Jede Membran wurde vor der Verwendung für die Messungen mit Hilfe einer Testlösung der Fraktion V ($\bar{M}_n = 192\,000$, $c = 8\text{ g/l}$) auf ihre Brauchbarkeit geprüft, indem die Differenz der Menisken über einen Zeitraum von 50 Std. verfolgt wurde. Insgesamt wurden etwa 30 Membranen untersucht; einige Ergebnisse solcher Messungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Etwa 50 % der geprüften Membranen erwiesen sich als unbrauchbar. Bei den übrigen waren jeweils die zeitlichen Schwankungen der Meniskendifferenz Δh von der Größenordnung der Nullpunktskorrektur; sie zeigten keinen Gang mit der Zeit. Die zeitlichen Mittelwerte der Δh für eine Anzahl von brauchbaren Membranen sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Abweichungen vom Mittelwert liegen wieder in der Größenordnung der Nullpunktskorrektur. Die Unsicherheit der osmotischen Messungen entspricht danach einer Meniskendifferenz von etwa $0,1\text{ mm}$.

¹¹ H. HELLFRITZ, Makromolekulare Chem. 7 (1951) 184.

Tabelle 2. Prüfung von Membranen, Steighöhendifferenzen;
 Testlösung: Nitrocellulose-Aceton. $\bar{M}_n = 192000$, $c = 8 \text{ g/l}$

t Std.	Δh_1 mm	Δh_2 mm	Δh_3 mm	Δh_4 mm
2	32,81	31,73	32,70	32,74
4	32,83	12,77	32,72	32,72
8	32,73	2,64	32,69	32,69
10	32,75	0,92	32,75	26,15
24	32,79	0,17	32,68	1,07
30	32,70	0,05	32,70	0,03
32	32,70	0,15	32,67	—0,02
48	32,81	—0,01	32,76	—0,01
50	32,76	0,06	32,69	—0,03
		undicht!		undicht!

Tabelle 3. Mittlere Steighöhendifferenzen verschiedener Membranen;
 Testlösung: Nitrocellulose-Aceton. $\bar{M}_n = 192000$, $c = 8 \text{ g/l}$

Δh mm	Nullpunktskorrektur etwa 0,05 mm
32,81	
32,73	Zeitliche Konstanz
32,72	bei 15 °C etwa 0,06 mm
32,89	bei 40 °C etwa 0,1 mm
32,67	
32,59	Kleinste gemessene
32,76	Steighöhendifferenz
32,71	bei 15 °C 1,35 mm
32,65	bei 40 °C 1,48 mm
Mittel 32,73 \pm 0,07 mm	

Die vorstehenden Ergebnisse stehen in Widerspruch zu den Befunden, die kürzlich von HELFRITZ u. KRÄMER¹² mitgeteilt wurden. Diese Autoren fanden bei der Prüfung mit einer Testlösung von Polyvinylchlorid, daß auch bei den an sich dichten Membranen die sich einstellenden Meniskushöhen über einen weiten Bereich streuen und nur etwa 20—30 % dieser Membranen noch einigermaßen brauchbare Ergebnisse liefern. Ob diese Diskrepanz auf die Verschiedenheit der Testlösungen zurückzuführen ist, muß vorläufig als offene Frage

¹² H. HELFRITZ u. H. KRÄMER, *Kunststoffe* **46** (1956) 450.

betrachtet werden. Erwähnt sei noch, daß wir nach längeren Versuchszeiten verschiedentlich das Lösungsmittel in den Osmometern refraktometrisch kontrolliert haben. Dabei konnte in keinem Falle eine Diffusion gelöster Substanzen festgestellt werden.

Um die Berechnung der Verdünnungsentropie zu ermöglichen, wurde der osmotische Druck bei 15°C und 40°C gemessen. Das Wärmebad mit den gefüllten Osmometern wurde zunächst auf $15,00 \pm 0,03^\circ\text{C}$ einreguliert. Die Einstellung des osmotischen Gleichgewichtes erforderte 4—5 Stdn. Alle Meßlösungen blieben zur Kontrolle des Gleichgewichtes 24 Stdn. stehen. Wenn die Schwankungen in der Meniskendifferenz größer als 0,06 mm waren, wurde die Messung verworfen. Nach 24 Stdn. wurde sehr langsam auf $40,00 \pm 0,04^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Nach Erreichen des thermischen und osmotischen Gleichgewichtes wurde die Messung in der gleichen Weise durchgeführt. Die Schwankungen der Steighöhendifferenzen betrugen hier jedoch 0,10 mm. Um den Meniskus des Lösungsmittels in der Vergleichskapillare bei 40°C konstant zu halten, war es wegen des erhöhten Dampfdruckes notwendig, die Küvetten zu verschließen.

Die zur Auswertung der osmotischen Messungen erforderlichen Dichtemessungen wurden in 10 ml-Pyknometern bei 40°C und Raumtemperatur ausgeführt. Die Werte für 15°C wurden daraus durch graphische Extrapolation gewonnen.

3. Auswertung der Messungen

Die unmittelbar gemessene Differenz der Steighöhen kann nicht ohne weiteres dem osmotischen Druck proportional gesetzt werden, da sie, wie LANG¹³ gezeigt hat, von der absoluten Höhe der Flüssigkeitssäulen abhängt. Dieser Effekt ist teilweise durch den Unterschied der Dichten von Lösung und Lösungsmittel zu erklären; derselbe bewirkt, daß die Druckdifferenz zwischen den beiden Flüssigkeitssäulen eine Funktion der Höhe ist. Es bleibt jedoch die Frage offen, welche Druckdifferenz den thermodynamisch definierten osmotischen Druck repräsentiert. Diese Frage läßt sich nur für zwei Grenzfälle präzise beantworten⁵. Wenn sich kein Sedimentationsgleichgewicht einstellt, also die Konzentration der Lösung von der Höhe unabhängig ist, so stellt die Druckdifferenz im Niveau des Lösungsmittelmaniskus den osmotischen Druck dar. Stellt sich dagegen das Sedimentationsgleichgewicht vollständig ein, so ist der osmotische Druck mit der Druckdifferenz in dem Niveau, in dem die eingewogene Konzentration erhalten bleibt, zu identifizieren. Der erste Fall scheint nach den Versuchen von LANG¹³ wenigstens bei Osmometern mit vertikaler Membran nicht vorzuliegen. Auch der zweite Fall ist nach den allgemeinen Erfahrungen über Sedimentationsgleichgewichte makromolekularer Lösungen sehr unwahrscheinlich. Man wird aber annehmen müssen, daß sich längs der Membran durch Wanderung des Lösungsmittels verhältnismäßig rasch ein Sedimentationsgleichgewicht einstellt¹⁴. Unter diesen Umständen erscheint es am sinnvollsten, die Druck-

¹³ H. LANG, Kolloid-Z. **122** (1951) 165.

¹⁴ G. V. SCHULZ, Osmotischer Druck, in „Die Physik der Hochpolymeren“ (Herausgeber H. A. STUART) Bd. II, Kap. 7, Berlin 1953.

differenz in der halben Höhe der Membran als den osmotischen Druck anzusehen. Wir haben also, wenn h_L und h_{LM} die von diesem Niveau aus gerechneten Höhen der Flüssigkeitssäulen von Lösung und Lösungsmittel, ϱ_L und ϱ_{LM} die entsprechenden Dichten sind, für den osmotischen Druck

$$\Pi = g(h_L \varrho_L - h_{LM} \varrho_{LM}), \quad (3)$$

wo g die Schwerebeschleunigung bezeichnet. Dieses Auswertungsverfahren bedingt, zumal bei hohen Molekulargewichten, eine gewisse Unsicherheit in den Resultaten. Da jedoch bei unseren Versuchen die Gesamthöhe der Flüssigkeitssäule im Osmometer (gemessen von der Membrannmitte bis zum Meniskus des Lösungsmittels) nur etwa 10 cm betrug, durfte dieselbe die Größenordnung der übrigen Fehler nicht wesentlich überschreiten.

Der osmotische Druck einer Lösung von Nichtelektrolyten läßt sich, wie man streng aus den allgemeinen Prinzipien der statistischen Mechanik ableiten kann¹⁵, durch die Gleichung

$$\begin{aligned} \Pi &= RT (Ac + Bc^2 + Cc^3 + Dc^4 + \dots) \\ &= \frac{RT}{\bar{M}_n} c + B^*c^2 + C^*c^3 + D^*c^4 + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

darstellen. Hier ist c die Gewichtskonzentration, die wir in g/l angeben. Das Zahlenmittel des Molekulargewichtes wird daher aus der Gleichung

$$\lim_{c \rightarrow 0} \Pi/c = RT/\bar{M}_n \quad (5)$$

erhalten. Für die Extrapolation auf unendliche Verdünnung kann bei osmotischen Messungen der vierte Virialkoeffizient D^* durchweg außer Betracht bleiben, während sich diese Frage für den dritten Virialkoeffizienten C^* nicht einheitlich beantworten läßt. Wir haben daher unsere Messungen nach den beiden Gleichungen

$$\Pi/c = RT/\bar{M}_n + B^*c \quad (6)$$

und

$$\Pi/c = RT/\bar{M}_n + B^*c + C^*c^2 \quad (7)$$

mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet. Für diese orientierenden Rechnungen haben wir der Einfachheit halber alle Gewichtsfaktoren der Ausgleichsrechnung gleich Eins gesetzt. Es hat sich gezeigt, daß der Beitrag des quadratischen Gliedes in Gl. (7) innerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen liegt. Die endgültige Auswertung ist daher nach Gl. (6) durchgeführt worden. Für diese Rechnung sind die Gewichte der einzelnen Π/c -Werte, die wir mit p_i bezeichnen, berücksichtigt worden.

Setzen wir zur Abkürzung $\Pi/c \equiv \varphi$ und bezeichnen mit Δx den mittleren Fehler von x , so gilt bekanntlich

$$p_i : p_j : p_k : \dots = \frac{1}{(\Delta \varphi_i)^2} : \frac{1}{(\Delta \varphi_j)^2} : \frac{1}{(\Delta \varphi_k)^2} : \dots \quad (8)$$

¹⁵ S. z. B. A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik, Berlin 1956.

und mit Berücksichtigung von Gl. (3)

$$\begin{aligned} (\Delta \varphi)^2 = & \left(\frac{\partial \varphi}{\partial h_L} \right)^2 (\Delta h_L)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho_L} \right)^2 (\Delta \varrho_L)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial h_{LM}} \right)^2 (\Delta h_{LM})^2 \\ & + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho_{LM}} \right)^2 (\Delta \varrho_{LM})^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial c} \right)^2 (\Delta c)^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Wir setzen näherungsweise

$$\Delta \varrho_L \approx \Delta \varrho_{LM} \approx \Delta c \approx 0, \quad \Delta h_L \approx \Delta h_{LM} \equiv \Delta h \quad (10)$$

und erhalten dann

$$(\Delta \varphi)^2 = \left(\frac{g \Delta h}{c} \right)^2 (\varrho_L^2 + \varrho_{LM}^2). \quad (11)$$

Mit

$$\Delta h_j = \Delta h_i \quad (12)$$

folgt dann

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{c_i^2}{c_j^2}. \quad (13)$$

Die Gewichte der Π/c -Werte verhalten sich also wie die Quadrate der Konzentrationen.

Nach FLORY¹⁶ kann der osmotische Druck einer makromolekularen Lösung durch die Gleichung

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} (1 + \bar{M}_n B c + g \bar{M}_n^2 B^2 c^2) \quad (14)$$

dargestellt werden. Die Annahme, daß die Moleküle starre Kugeln sind, ergibt für g den Wert $\frac{5}{8}$. Eine genauere Rechnung zeigt, daß $g < \frac{5}{8}$ ist und mit B gegen Null geht. Kürzlich haben FLORY u. Mitarb.¹⁷ osmotische Messungen an Nitrocellulosen in Aceton und Butanon veröffentlicht, für die sie $g = 0,25$ setzen. Die Auswertung wird dann nach einem Vorschlag von BERGLUND¹⁶ durch graphische Extrapolation nach der Gleichung

$$\left(\frac{\Pi}{c} \right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{\bar{M}_n} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{2} \bar{M}_n B c \right) \quad (15)$$

durchgeführt. Die Gewichte sind in diesem Falle

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{c_i \Pi_i}{c_j \Pi_j}. \quad (16)$$

Die Gültigkeit der Gl. (15) ist nicht an die spezielle Annahme über den g -Faktor gebunden, da sie auch unmittelbar aus Gl. (4) als erste Näherung erhalten wird. Man kann aber von vornherein erwarten, daß im Falle der Gültigkeit der Gl. (6) für einen bestimmten Konzen-

¹⁶ P. J. FLORY, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca 1953.

¹⁷ M. J. HUNT, S. NEWMAN, H. A. SCHERAGA u. P. J. FLORY, J. physic. Chem. **60** (1956) 1278.

trationsbereich die Gl. (8) nur für einen wesentlich kleineren Bereich brauchbar sein wird. Diese Erwartung wird durch die Auswertung unserer Meßdaten vollkommen bestätigt. Während sich im Π/c -Diagramm die experimentellen Werte in den meisten Fällen sehr genau einer Geraden anpassen, findet man in dem $(\Pi/c)^{1/2}$ - c -Diagramm durchweg systematische Abweichungen von dem linearen Verlauf im Sinne einer gegen die Abszisse konkaven Krümmung. Die Einbeziehung aller Meßpunkte in die Ausgleichsrechnung nach Gl. (15) ergibt Werte für \bar{M}_n und B^* , die fast durchweg sehr erheblich von den nach Gl. (6) berechneten abweichen (bis zu 27 % bei \bar{M}_n , bis zu 36 % bei B^*). Die Abweichungen nehmen mit dem Molekulargewicht stark zu. Beschränkt man die Auswertung nach Gl. (16) auf die drei niedrigsten Konzentrationen (2, 4, 6 g/l), so erhält man für \bar{M}_n Werte, die, mit Ausnahme der Fraktion I, innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach Gl. (6) berechneten übereinstimmen. Die B^* -Werte zeigen auch hier noch erhebliche Abweichungen. Diese durch die größere Empfindlichkeit der Größe B^* bedingte Tatsache deutet darauf hin, daß auch jetzt der Konzentrationsbereich für eine Anwendung der Gl. (15) zu groß ist. Wir glauben daher, daß in Fällen, in denen Gl. (6) anwendbar ist, die Auswertung nach Gl. (15) keinerlei Vorteil, sondern höchstens eine zusätzliche Unsicherheit bringt. Tatsächlich stehen die von FLORY und Mitarbeitern¹⁷ berechneten B^* -Werte im Widerspruch zu zahlreichen Literaturangaben und den hier mitgeteilten Ergebnissen.

Die Verdünnungsentropie ist thermodynamisch gegeben durch die Gleichung

$$\Delta s_1 = \left[\frac{\partial (\Pi V_1)}{\partial T} \right]_{x_2}, \quad (17)$$

wo V_1 das partielle Molvolumen des Lösungsmittels und x_2 der Molenbruch des gelösten Stoffes ist. Für den hier untersuchten Fall kann der Differentialquotient mit hinreichender Genauigkeit durch den Differenzenquotienten ersetzt werden, so daß wir haben

$$\Delta s_1 = \left[\frac{\Pi'' V_1'' - \Pi' V_1'}{T'' - T'} \right]_{x_2}, \quad (18)$$

wo die doppelt gestrichenen Größen sich auf die höhere, die einfach gestrichenen auf die tiefere Temperatur beziehen. Die vorstehenden Gleichungen setzen voraus, daß beim Übergang von der Temperatur T' zur Temperatur T'' der Molenbruch x_2 konstant bleibt. Das ist bei den Osmometern nach HELLFRITZ nicht der Fall. Die mit der Temperaturerhöhung verknüpfte Ausdehnung der Lösung bewirkt zunächst die Entstehung eines hydrostatischen Überdruckes in der Lösungskapillaren, der zu einem Austritt von Lösungsmittel durch die Membran führt, so daß der Molenbruch x_2 erhöht wird. Es ist daher notwendig, durch eine geeignete Korrektur den gemessenen osmotischen Druck auf den eingewogenen

Molenbruch x_2 umzurechnen. Diese Korrektur ist von SCHULZ u. DOLL¹⁸ berechnet worden. Sie ergibt für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_1 = \frac{V_1'(\Pi' - k\Pi'')}{(T' - T'')} \quad (19)$$

mit

$$k = (1 + \alpha \Delta T) \left(1 - \alpha' \Delta T \frac{d \ln \Pi}{d \ln c} \right). \quad (20)$$

Hier ist $\Delta T = T'' - T'$, α der kubische Ausdehnungskoeffizient des Lösungsmittels und α' die Differenz der kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Lösungsmittel und Osmometermaterial. Der Differentialquotient $d \ln \Pi / d \ln c$ wurde graphisch ermittelt.

4. Ergebnisse

Die Ergebnisse der osmotischen Messungen bei 15°C sind in Abb. 2 dargestellt.

Die eingezeichneten Geraden sind nach Gl. (6) durch Ausgleichsrechnung ermittelt worden. Die aus den Koeffizienten der Ausgleichsrechnung nach Gl. (5) berechneten Molekulargewichte liegen für die 40°-Messungen um 3—4% höher als für die 15°-Messungen. Es ist uns nicht gelungen, die Ursache dieses Effektes aufzuklären, obwohl der Verdacht auf einen systematischen Fehler nahe liegt. Da die Abweichung von der gleichen Größenordnung ist wie die aus der Ausgleichsrechnung bestimmten mittleren Fehler der Molekulargewichte, haben wir im Interesse der inneren Konsistenz für die weiteren Rechnungen die (mit Berücksichtigung der Gewichte berechneten) Mittelwerte der bei 15° und 40°C bestimmten Molekulargewichte \bar{M}_n verwendet*. Diese Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

In Tab. 5 sind für die Messungen bei 15°C die aus den Molekulargewichten berechneten Polymerisationsgrade \bar{P}_n , die nach Gl. (6) mit Hilfe der Ausgleichsrechnung ermittelten B^* -Werte

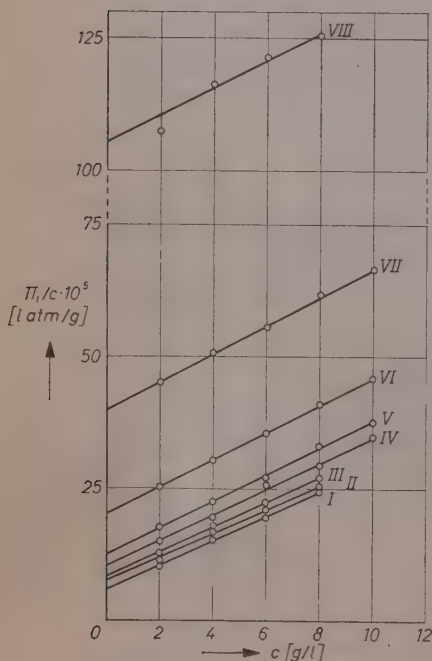


Abb. 2. Osmotische Drücke bei 15°C

¹⁸ G. V. SCHULZ u. H. DOLL, Z. Elektrochemie 56 (1952) 248.

* Im weiteren schreiben wir an Stelle von \bar{M}_n einfach \bar{M}_n bzw. \bar{P}_n .

und ihre mittleren Fehler und die aus Gl. (7) bestimmten C^* -Werte aufgeführt.

Man sieht, daß die Werte für C^* eine völlig unsystematische Streuung zeigen, die sich sogar auf das Vorzeichen erstreckt. Die Absolutbeträge

Tabelle 4. Osmotische Molekulargewichte der Fraktionen

Fraktion	$\bar{M}_n^{15} \cdot 10^{-3}$	$\Delta \bar{M}_n^{15} \%$	$\bar{M}_n^{40} \cdot 10^{-3}$	$\Delta \bar{M}_n^{40} \%$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
I	408	$\pm 11,0$	423	$\pm 9,1$	417
II	310	$\pm 8,2$	319	$\pm 8,2$	314
III	279	$\pm 5,0$	261	$\pm 20,2$	278
IV	232	$\pm 11,6$	239	$\pm 10,7$	236
V	189	$\pm 7,5$	192	$\pm 1,9$	192
VI	118	$\pm 1,4$	123	$\pm 0,8$	121
VII	59,3	$\pm 2,3$	60,8	$\pm 0,6$	60,6
VIII	22,4	$\pm 2,0$	23,1	$\pm 2,6$	22,8

Tabelle 5. Polymerisationsgrade und Virialkoeffizienten der Fraktionen für 15°C

Fraktion	\bar{P}	$B^{*15} \cdot 10^5$ $l^2 \text{ atm g}^{-2}$	$C^{*15} \cdot 10^5$ $l^3 \text{ atm g}^{-3}$
I	1452	2,33	-0,0025
II	1095	2,25	-0,0786
III	967	2,34	+0,1037
IV	822	2,46	-0,0539
V	668	2,54	+0,0500
VI	422	2,58	+0,0038
VII	211	2,66	-0,0099
VIII	79,4	2,55	-0,2800

liegen, mit Ausnahme der Fraktionen III und VIII, um zwei bis drei Größenordnungen unter dem zweiten Virialkoeffizienten. Man kann daher schließen, daß der Beitrag des dritten Virialkoeffizienten für den hier untersuchten Konzentrationsbereich innerhalb der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen ist, wodurch die Benutzung der Gl. (6) zur Auswertung gerechtfertigt wird.

In Tab. 6 sind die nach Gl. (20) berechneten Werte des Korrekturfaktors k und die nach Gl. (19) aus den osmotischen Messungen berechneten Verdünnungsentropien zusammengestellt. Für die Berechnung sind die partiellen Molvolumina des Lösungsmittels durch die Mol-

volumina des reinen Lösungsmittels ersetzt worden. Diese Näherung wird durch die in Tab. 7 wiedergegebenen Dichtemessungen gerechtfertigt.

Tabelle 6. Verdünnungsentropien

\bar{P}_n	$c: \text{g/l}$	10	8	6	4	2	k
1452	—	—	0,237	0,188	0,131	0,069	0,977
1095	—	—	0,267	0,215	0,152	0,080	0,978
967	—	—	0,309	0,249	0,177	0,094	0,980
822	0,544	—	0,447	0,343	0,235	0,120	0,981
668	0,791	—	0,632	0,473	0,314	0,157	0,982
422	1,388	—	1,085	0,795	0,517	0,252	0,984
211	2,587	—	2,048	1,519	1,002	0,495	0,990
79,4	—	—	5,355	3,973	2,621	1,296	0,997

Tabelle 7. Dichten

Fraktion	$c: 10$	8	6	4	2	0 g/l	$t^\circ\text{C}$
I	—	0,7846	0,7831	0,7815	0,7800	0,7685	40
	—	0,8107	0,8093	0,8080	0,8066	0,7960	15
II	—	0,7835	0,7821	0,7804	0,7791	—	40
	—	0,8096	0,8082	0,8068	0,8054	—	15
III	—	0,7823	0,7809	0,7796	0,7783	—	40
	—	0,8087	0,8073	0,8059	0,8045	—	15
IV	0,7825	0,7813	0,7800	0,7788	0,7775	—	40
	0,8090	0,8077	0,8064	0,8050	0,8037	—	15
V	0,7814	0,7802	0,7790	0,7777	0,7765	—	40
	0,8081	0,8068	0,8055	0,8042	0,8029	—	15
VI	0,7806	0,7794	0,7782	0,7769	0,7757	—	40
	0,8071	0,8059	0,8048	0,8034	0,8022	—	15
VII	0,7792	0,7781	0,7770	0,7759	0,7748	—	40
	0,8059	0,8048	0,8037	0,8025	0,8014	—	15
VIII	—	0,7770	0,7759	0,7749	0,7738	—	40
	—	0,8038	0,8028	0,8019	0,8009	—	15

5. Diskussion

a) Der Zusammenhang zwischen B^* und \bar{P}_n

Aus Tab. 3 ergibt sich, daß der zweite Virialkoeffizient mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt. Diese Erscheinung, die zuerst von G. V. SCHULZ¹⁹ bemerkt und von MÜNSTER²⁰ theoretisch begründet

¹⁹ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317.

²⁰ A. MÜNSTER, Z. Naturforsch. **2a** (1947) 272.

wurde, ist in neuerer Zeit an zahlreichen Lösungen hochpolymerer Fadenmoleküle nachgewiesen worden²¹. Für das System Nitrocellulose-Aceton sind ausführliche Untersuchungen in den früheren Arbeiten dieser Reihe^{5, 6} veröffentlicht worden, die im wesentlichen durch die neueren Messungen bestätigt werden.

Im Gegensatz zu der damals allgemein herrschenden Auffassung hat MÜNSTER²⁰ bereits 1947 betont, daß mit zunehmender Beweglichkeit der Fadenmoleküle der zweite Virialkoeffizient kleiner werden müsse. Diese Erklärung durch die statistische Verknäulung der Fadenmoleküle ist heute allgemein anerkannt und in Übereinstimmung mit dem nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultat, daß für starre Stäbchen der zweite Virialkoeffizient (bei konstanter Dicke) nicht vom Molekulargewicht abhängt. Quantitativ ist das Problem auf der Grundlage des Gittermodells von MÜNSTER^{22, 23} behandelt worden. FLORY u. KRIGBAUM²⁴, GRIMLEY²⁵ und ISIHARA u. KOYAMA²⁶ haben die Theorie von der McMILLAN-MAYERSchen Formel für den zweiten Virialkoeffizienten¹⁵ ausgehend entwickelt. Die Theorie von MÜNSTER ist innerhalb einer polymerhomologen Reihe auf den ganzen Bereich der Molekulargewichte, vom statistischen Knäuel bis zu sehr kurzen Ketten, die häufig nahezu starre Stäbchen sind, anwendbar. Der Zusammenhang zwischen B^* und \bar{P}_n wird im doppelt-logarithmischen Diagramm durch eine S-förmige Kurve dargestellt. Wenn die Kettenlänge gleich der Länge eines statistischen Fadenelementes nach KUHN wird, kommt man auf die von MILLER, GUGGENHEIM u. MÜNSTER²¹ abgeleitete Formel für starre Moleküle. Wird die Zahl der statistischen Fadenelemente in der Kette sehr groß, so erhält man als Grenzesetz

$$B^* = \frac{A}{\bar{M}_n} + B_s^*, \quad (21)$$

wo A und B_s^* nicht vom Molekulargewicht abhängen.

Die Theorie von ISIHARA u. KOYAMA (die wir hier als repräsentativ für die zweite Gruppe betrachten) setzt statistische Verknäulung der

²¹ S. z. B. A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik hochmolekularer Lösungen, in Die Physik der Hochpolymeren (Herausgeber H. A. STUART), Bd. II, Kap. 2, Berlin 1953.

²² A. MÜNSTER, Makromolekulare Chem. 2 (1948) 227.

²³ A. MÜNSTER, J. Chim. physique 49 (1952) 128.

²⁴ P. J. FLORY u. W. R. KRIGBAUM, J. chem. Physics 18 (1950) 1086.

²⁵ T. B. GRIMLEY, Proc. Roy. Soc. [London] (A) 212 (1952) 339.

²⁶ A. ISIHARA u. R. KOYAMA, J. chem. Physics 25 (1956) 712.

Fadenmoleküle voraus. Sie ist daher sicher nicht mehr anwendbar, wenn die Zahl der statistischen Fadenelemente < 10 ist, d. h. im Falle der Nitrocellulose für $\bar{P}_n < 500$. Der Verlauf der mathematisch sehr komplizierten Funktion kann für nicht zu hohe Molekulargewichte durch die Gleichung

$$B^* = \frac{A}{\bar{M}_n^{0,23}} \quad (22)$$

approximiert werden. Als Grenzesetz für $\bar{M}_n \rightarrow \infty$ ergibt sich

$$B^* = \frac{A}{\bar{M}_n^{0,5}} \quad (23)$$

Beide Theorien führen gewisse Annahmen ein, die vorläufig nur durch den Vergleich der Ergebnisse mit der experimentellen Erfahrung gerechtfertigt werden können.

Die Hauptschwierigkeit bei der experimentellen Untersuchung des Problems liegt in der Notwendigkeit, über einen möglichst weiten Bereich der Molekulargewichte sich erstreckende polymerhomologe Reihen herzustellen, deren Glieder sich nur durch die (mittlere) Kettenlänge unterscheiden. Bei synthetischen Makromolekülen kommen als Störungen in erster Linie Verzweigungen in Betracht, während bei Derivaten von Naturprodukten, wie Nitrocellulose, chemische Unterschiede im engeren Sinne kaum zu vermeiden sind. Die Streuung der experimentellen Daten dürfte in erster Linie durch diesen Sachverhalt bedingt sein. Innerhalb dieser Streuungen kann bei geeigneter Wahl der Parameter in der Gegend von $\bar{M}_n \approx 10^5$ auch die Funktion von MÜNSTER durch Gl. (22) approximiert werden. Messungen in diesem Molekulargewichtsgebiet (z. B.²⁷) sind daher für sich allein nicht geeignet, eine Entscheidung zwischen den erwähnten Theorien herbeizuführen.

Für das System Polystyrol-Benzol haben SCHULZ u. MARZOLPH²⁸ das vorliegende experimentelle Material gesammelt und durch eigene Messungen ergänzt. Sie konnten zeigen, daß in dem Bereich der Molekulargewichte von $10^3 - 5 \cdot 10^6$ die Ergebnisse innerhalb der erwähnten Streuungen quantitativ durch die Funktion von MÜNSTER dargestellt werden. Die Verhältnisse bei sehr niedrigen Molekulargewichten

²⁷ C. E. H. BAWN, E. S. HILL u. M. A. WAJID, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 1651.

²⁸ G. V. SCHULZ u. H. MARZOLPH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 217.

sind, wie erwähnt, durch die Theorie von ISIHARA überhaupt nicht zu erfassen. Aber auch bei sehr hohen Molekulargewichten besteht keine Übereinstimmung. Nach ISIHARA sollte in doppelt-logarithmischer Darstellung die Steilheit der Kurve bis zu dem durch Gl. (17) gegebenen Grenzwert zunehmen. Tatsächlich wird die experimentelle Kurve immer flacher und scheint sich asymptotisch einem endlichen Grenzwert zu nähern, wie Gl. (21) es verlangt.

Für das System Nitrocellulose-Aceton lautet die Formel von MÜNSTER

$$B^* = \frac{RTV_1}{2M_0M} \{1 + \alpha_P + (z-2)P[1 - o \cdot e^{-W/RT}]\} \quad (24)$$

mit

$$\alpha_P = \frac{z-2}{z} \left\{ s z \left[1 - \left(\frac{z-1}{z} \right)^{P/s} \right] - 1 \right\} \quad (25)$$

und

$$o = \frac{p^2}{(e^{-W_{or}/RT} + p - 1)^2} \quad (26)$$

Hier ist z die mittlere Koordinationszahl, p die Zahl der Orientierungsmöglichkeiten eines Lösungsmittelmoleküls, s die Zahl der monomeren Bausteine in einem statistischen Fadenelement, W die in bestimmter Weise normierte Wechselwirkungsenergie zwischen zwei benachbarten Bausteinen verschiedener Fadenmoleküle, W_{or} die Energie einer bevorzugten Orientierung eines Lösungsmittelmoleküls, das einem Baustein benachbart ist. Von diesen Größen kann s nach verschiedenen Methoden (Sedimentation, Viskosität, Lichtstreuung, Röntgen-Kleinwinkelstreuung) bestimmt werden, während die übrigen adjustierbare Parameter darstellen, die nur im Hinblick auf die Größenordnung zu diskutieren sind. Für das System Nitrocellulose-Aceton ist die Vorzugsorientierung der Moleküle des Lösungsmittels durch die Wechselwirkung der NO_2 - und CO -Dipole bedingt. Für W_{or} ist daher ein Wert $\sim -10^3$ cal/mol zu erwarten.

Abb. 3 zeigt die experimentellen Ergebnisse für $15^\circ C$, zusammen mit der theoretischen Kurve nach Gl. (24). Die benutzten Parameterwerte sind

$$z = 4,5 \qquad s = 46, \qquad p = 19,9$$

$$W = -915 \text{ cal/mol}, \qquad W_{or} = -2680 \text{ cal/mol}.$$

Der Wert für s ist aus Viskositätsmessungen berechnet und in befriedigender Übereinstimmung mit den neuesten Ergebnissen, die

KRATKY²⁹ mit Hilfe der Röntgen-Kleinwinkelstreuung erhalten hat. Die Werte für z , W und W_{or} können als physikalisch vernünftig betrachtet werden. Dagegen läßt sich der für p benutzte Wert im Rahmen des der Rechnung zugrunde liegenden Gittermodells kaum sinnvoll interpretieren. Es ist anzunehmen, daß die Inkongruenz zwischen dem stark vereinfachten Modell und dem realen System hier zum Ausdruck kommt.

Man sieht aus der Abbildung, daß die experimentellen Daten innerhalb der Meßgenauigkeit gut durch die Theorie wiedergegeben werden. Die Streuungen sind hier wesentlich geringer als bei den früheren Messungen^{5, 6}.

Von den zwei Werten für Fraktion VIII ist der obere durch Ausgleichsrechnung mit gleichen Gewichten, der untere mit den Gewichten der Gl. (13) erhalten worden. Obwohl der letztere Wert formal korrekt ist, halten wir ihn für weniger wahrscheinlich als den oberen. In den Abb. 3 und 4 ist daher nur der letztere gezeichnet. Da eine Wiederholung der Messungen nicht möglich war, soll die Nachprüfung im Rahmen einer zurzeit laufenden Untersuchung erfolgen. Auf die Berechnung der Verdünnungsentropie wirkt sich diese Unsicherheit nicht aus.

In Abb. 4 ist eine größere Zahl von experimentellen Daten^{5, 6, 19, 30} zusammen mit der theoretischen Kurve im doppelt-logarithmischen Diagramm dargestellt.

Obwohl die Streuungen hier erheblich stärker sind, liegt die Mehrzahl der Meßpunkte innerhalb der Fehlergrenze auf der theoretischen Kurve. Die hier mitgeteilten Ergebnisse lassen sich, wie Abb. 5 zeigt, im doppelt-logarithmischen Diagramm auch durch eine Gerade gut darstellen. Diese Gerade liefert jedoch, wie man durch Vergleich mit Abb. 4 erkennt, bei höheren Molekulargewichten ganz unbrauchbare Ergebnisse. Ihre Neigung ($\alpha = -0,085$) ist auch mit der Theorie von ISIHARA nicht zu vereinbaren.

b) Die Verdünnungsentropie

Die wesentliche Schwierigkeit für eine Deutung der eingangs erwähnten Ergebnisse von G. V. SCHULZ bestand in der Tatsache, daß zunächst alle theoretischen Ansätze für makromolekulare Lösungen einen positiven Zusatzterm zur Verdünnungsentropie der idealen

²⁹ O. KRATKY, Privatmitteilung.

³⁰ E. HUSEMANN u. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 1.

Lösung lieferten. Eine quantitative Theorie, die eine Erklärung ermöglicht, wurde von MÜNSTER^{23, 21, 15} entwickelt. Der physikalische Inhalt dieser Theorie läßt sich in folgender Weise beschreiben: In einer verdünnten Lösung von Nitrocellulose in Aceton haben wir eine beträchtliche Solvation, d. h. die Nitrocelluloseketten umgeben sich bevorzugt mit Acetonmolekülen. Dabei werden nicht nur die Schwerpunkte der letzteren fixiert, sondern, da die Wechselwirkung im wesentlichen auf den Dipolmomenten der CO-Gruppe und der NO₂-Gruppe beruht, ist damit auch eine Vorzugsorientierung verbunden. Bei höheren Konzentrationen werden Konfigurationen häufiger, in denen Bausteine der

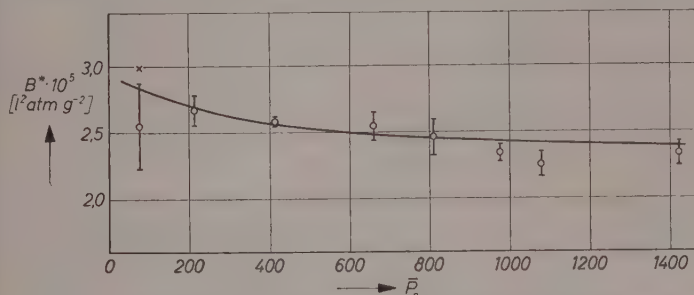


Abb. 3. Zusammenhang zwischen B^* und \bar{P}_n für Nitrocellulose-Aceton (Kurve berechnet nach Gl. 24)

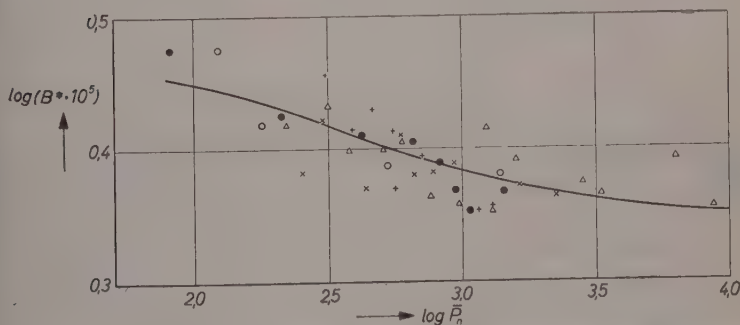


Abb. 4. Zusammenhang zwischen B^* und \bar{P}_n nach Messungen verschiedener Autoren (Kurve berechnet nach Gl. 24)

○ = G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. A 176 (1936) 317

+ = E. HUSEMANN und G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. B 52 (1942) 1

△ = A. MÜNSTER, J. Polymer Sci. 8 (1952) 633

× = A. MÜNSTER, Z. physik. Chem. 197 (1951) 17

● = eigene Messungen

Nitrocelluloseketten benachbart sind und damit die Orientierung der Acetonmoleküle verhindert wird. Die Zufügung von Lösungsmittel bewirkt also insofern eine Zunahme der molekularen Ordnung und damit einen negativen Term in der Verdünnungsentropie. Die Rechnung läßt sich naturgemäß nur für ein stark vereinfachtes Modell durchführen. Für die Einzelheiten sei auf die Literatur^{23, 21, 15} verwiesen. Man erhält für die Verdünnungsentropie

$$\frac{\Delta s_1}{R} = \frac{x_2^*}{P} + \frac{1}{2P} [1 + \alpha_P + \varphi(T)] x_2^{*2}, \quad (27)$$

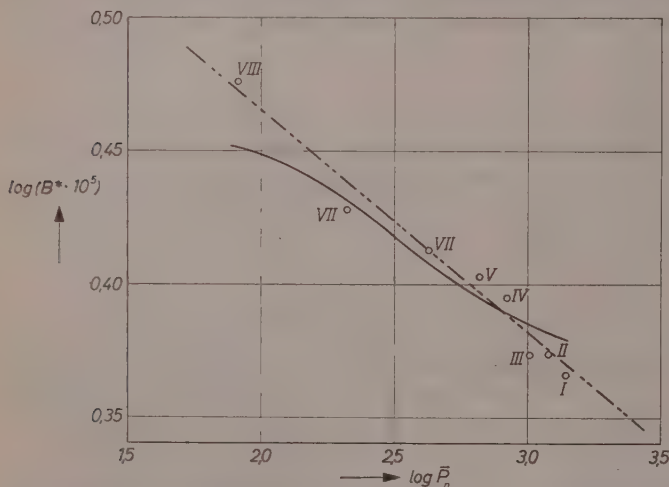


Abb. 5. Zusammenhang zwischen B^* und \bar{P}_n in doppelt-logarithmischer Darstellung

○ experimentelle Werte; ausgezogene Kurve: berechnet nach Gl. 24, gestrichelte Kurve: ausgeglichene Gerade durch die experimentellen Werte

wo x_2^* der Grundmolenbruch des gelösten Stoffes ist und

$$\varphi(T) = (z-2)P \left\{ 1 - \frac{p^2 e^{-\frac{W}{RT}}}{\left(e^{-\frac{W_{or}}{RT}} + p - 1 \right)^2} \left[1 + \frac{W}{RT} - \frac{W_{or}}{RT} \frac{2e^{-\frac{W_{or}}{RT}}}{e^{-\frac{W_{or}}{RT}} + p - 1} \right] \right\}. \quad (28)$$

Schreiben wir

$$\Delta s_1 = \alpha x_2^* + \beta x_2^{*2}, \quad (29)$$

so erhalten wir nach Einsetzen aller Zahlenwerte

$$\beta = 114,5 P^{-1} - 114,1 (0,777)^{P/46} P^{-1} - 0,206 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \quad (30)$$

Für die ideale Lösung ist

$$\beta_{id} = R/2 P^2 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad (31)$$

also für die hier untersuchten Molekulargewichte von der Größenordnung 10^{-7} — 10^{-4} $\text{cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, was experimentell von Null nicht zu unterscheiden ist. Für starre, gestreckte Fadenmoleküle ergibt sich, wenn die Solvatation in gleicher Weise wie oben behandelt wird,

$$\beta_{starr} = 0,345 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \quad (32)$$

Der Verlauf der Funktion $\beta(P)$ nach Gl. (30) ist in Abb. 6 dargestellt.

Man erkennt, daß für $P = 525$ $\beta = 0$ wird. Für $P < 525$ ist $\beta > 0$ und steigt bis zu dem Wert der Gl. (32), der für $P = 46$ erreicht wird.

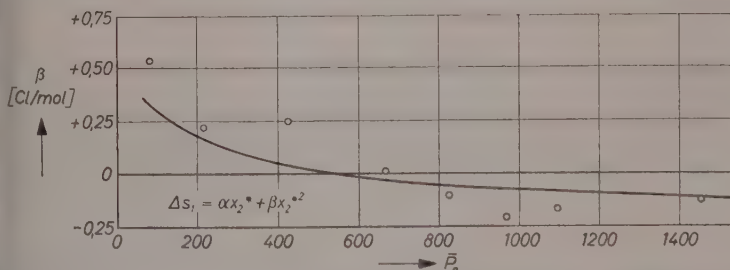


Abb. 6. Verdünnungsentropie des Systems Nitrocellulose-Aceton bei $27,5^\circ\text{C}$

Für $P > 525$ wird $\beta < 0$ und nähert sich asymptotisch dem Grenzwert $0,206 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Theorie führt also zu der Folgerung, daß die Verdünnungsentropie des Systems Nitrocellulose-Aceton bei einem Molekulargewicht von etwa 150 000 den Wert der idealen Lösung besitzt, bei niedrigeren Molekulargewichten verhältnismäßig steil darüber hinaus ansteigt, während bei höheren Molekulargewichten ein allmähliches Absinken unter den Idealwert zu erwarten ist. Die in Abb. 5 eingetragenen experimentellen Ergebnisse zeigen, daß diese Aussagen zunächst qualitativ in vollem Umfange durch unsere Messungen bestätigt werden.

Die quantitative Übereinstimmung ist weniger befriedigend. Dieses Ergebnis ist kaum überraschend. Zunächst ist zu erwarten, daß die Vereinfachungen des für die Rechnung benutzten Modells sich bei der Entropie stärker auswirken als bei der Freien Energie. Ferner sind alle

Parameter für die osmotischen Messungen bei 15° adjustiert worden, während sich die Entropiewerte auf $27,5^\circ\text{C}$ beziehen. Da grundsätzlich z , s , W und W_{or} als Temperaturfunktionen anzunehmen sind, können auch dadurch Diskrepanzen zwischen den theoretischen und experimentellen Entropiewerten verursacht werden. Immerhin werden die Lage des Inversionspunktes $\beta = 0$ und der Verlauf bei höheren Molekulargewichten noch halbquantitativ wiedergegeben. Man darf daher schließen, daß das der Theorie zugrunde liegende Modell als eine stark vereinfachte, aber die für die thermodynamischen Eigenschaften wesentlichen Effekte erfassende Darstellung der molekularen Struktur des Systems Nitrocellulose-Aceton betrachtet werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit und das dem einen von uns (D.) gewährte Stipendium.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten

4. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Vinyon N und seinen Verseifungsprodukten

Von

H. BAYZER und J. SCHURZ

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. 7. 1957)

Zusammenfassung

Vinyon *N* wird heterogen alkalisch verseift und die auftretenden, gelb bis braun gefärbten Zwischenprodukte UV- und UR-spektrographisch untersucht. Für ihre Struktur werden Amidogruppen wahrscheinlich gemacht. Die UR-Spektren werden detailliert diskutiert, wobei fast alle Banden zugeordnet werden können.

Summary

Vinyon *N* is heterogeneously alkaline-saponified. The brightly yellow-to-brown colored intermediate products are studied by means of UV and IR spectrograph; for their structure amidogroups are made responsible. The IR-spectra are discussed in detail and nearly all peaks can be assigned.

Einleitung

Während die Verseifung von Polyacrylnitril leicht bis zur lauge-löslichen Polyacrylsäure getrieben werden kann, ist dies bei Vinyon *N* (40 % PAN und 60 % PVC) nicht mehr möglich. Es treten auch hier ähnliche auffallende Verfärbungserscheinungen auf wie bei PAN¹, jedoch erhält man als Endprodukt stets ein braungelbes, in allen bekannten Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Die durchlaufenen Farb-stufen sind etwa gelb-orange-braun; sie sind also nicht so leuchtend wie bei PAN, sondern haben einen deutlichen Grauton. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Verseifung zugleich aus dem PVC-Anteil *HCl* abspaltet und so zu Doppelbindungen führt, welcher

¹ H. BAYZER und J. SCHURZ, Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

Effekt am PVC selbst ausführlich studiert wurde² und der zu einer Verfärbung nach braun-schwarz führt. Überdies deutet das Unlöslichwerden auf Quervernetzung durch Hauptvalenzbindungen, diese bilden sich wahrscheinlich am PAN-Anteil aus, und zwar in solcher Weise, daß eine Verseifung bis zur Säure-Stufe nicht möglich ist.

Übrigens sind Vinyon *N*-Lösungen von vornherein deutlich gelb gefärbt im Gegensatz zu PAN, das farblose Lösungen ergibt. Diese Gelbfärbung ist bei Vinyon *N*-Lösungen beim thermodynamisch schlechteren Lösungsmittel Aceton ausgeprägter als bei Dimethylformamid. Die Beobachtung, daß bei Mischpolymerisaten mit wechselnder Zusammensetzung an PAN und PVC diese Verfärbung der Lösung stärker ist, wenn der PVC-Anteil erhöht wird, deutet darauf hin, daß der Chlorgehalt von wesentlichem Einfluß ist. Hitzebehandelte Proben zeigen ebenfalls verstärkte Gelbfärbung beim Auflösen, die allerdings hier von einer merkbaren Abnahme der Löslichkeit begleitet ist.

Experimentelles

Die Meßtechnik und Bezeichnungsweise wurden schon früher beschrieben³. Die UV-Messungen wurden in einem Beckman DU-Gerät, die UR-Messungen in einem Perkin-Elmer Doppelstrahl-spektrophotometer mit *NaCl*-Optik durchgeführt³. Das uns zur Verfügung stehende Vinyon *N* war ein Handelsprodukt der Union Carbide & Carbon, New York, mit einem mittleren Molekulargewicht \bar{M}_n von 74000 und einem Stickstoffgehalt von 9,51%⁴. Bei der Herstellung der Präparate für die spektroskopischen Untersuchungen ergab sich die Schwierigkeit, daß die Verseifungsprodukte in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind, während klare Filme von Vinyon *N* bei der Verseifung trübe und damit für optische Messungen unbrauchbar werden. Daher blieb hier als einzige Möglichkeit das Pressen der feinkörnig gemahlenen Verseifungsprodukte mit *KBr* für die UR-Untersuchungen. Direkte UV-Messungen konnten überhaupt nicht durchgeführt werden.

² L. H. WARTMAN, Ind. Engng. Chem. **47** (1955) 1013; V. W. FOX, J. G. HENDRICKS und H. J. RATTI, Ind. Engng. Chem. **41** (1949) 1774.

³ J. SCHURZ, H. BAYZER und H. STÜBCHEN, Makromolekulare Chem. **23** (1957) 152.

⁴ J. SCHURZ, TH. STEINER und H. STREITZIG, Makromolekulare Chem. **23** (1957) 141.

An sich stehen für Vinyon *N* mehrere Lösungsmittel zur Verfügung, von denen die gebräuchlichsten Aceton und DMF sind; in letzterem löst sich Vinyon *N* viel leichter, rascher und vollständiger auf. Da jedoch DMF nur bis etwa $37\,000\text{ cm}^{-1}$, Aceton nur bis etwa $31\,000\text{ cm}^{-1}$, einigermaßen UV-durchlässig sind⁵, wurden Filme hergestellt. Dabei lassen sich aus DMF-Lösungen viel leichter klare Filme gewinnen, die keine nennenswerte Tyndallstreuung erwarten lassen, als aus Aceton-Lösungen. So wurde Vinyon *N* in der Kälte in DMF gebracht, worin es sich nach einiger Zeit ohne Rückstand auflöste. Die Lösung war gelblich gefärbt. Die zähflüssige Lösung wurde auf Glasplatten ausgegossen und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid eingedunstet. Das Lösungsmittel war je nach der Konzentration der verwendeten Lösung in ein bis zwei Tagen verdunstet. Es wurden so glasklare Filme erhalten, die einen Tag lang in Alkohol gelegt wurden, um das noch anhaftende DMF zu entfernen.

Die Ergebnisse

1. UV-Untersuchungen an Vinyon *N*

Bei der Vermessung der Filme wurde überraschenderweise das Spektrum der Abb. 1, Kurve 1, erhalten. Es zeigt zwei ausgeprägte Maxima bei etwa $33\,000\text{ cm}^{-1}$ und $43\,000\text{ cm}^{-1}$, während die Minima bei Wellenzahlen von $38\,000\text{ cm}^{-1}$ und $45\,500\text{ cm}^{-1}$ liegen. Daraufhin

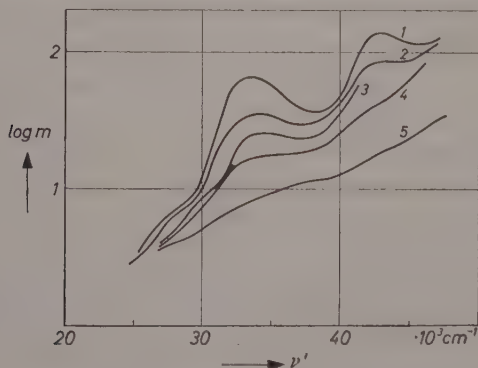


Abb. 1. UV-Spektrum von Vinyon *N*-Filmen (aus DMF). 1 Rohprodukt; 2–4 verschiedene Fraktionen; 5 nach viermaligem Umfällen

⁵ J. SCHURZ und H. STÜBCHEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 754

wurden Filme untersucht, die aus einer anderen Vinyon *N*-Probe, ebenfalls einem Handelsprodukt der Union Carbide & Carbon Corp., gegossen worden waren. Ihre UV-Spektren zeigten eine quantitative Übereinstimmung mit denen der ersteren. Dabei dürfte Vinyon *N* seiner Struktur nach überhaupt keine nennenswerte Selektivabsorption zeigen. Es lag nun die Vermutung nahe, daß diese starke Selektivabsorption zum Teil durch Verunreinigungen hervorgerufen wird. Um feststellen zu können, ob diese Vermutung zutrifft, mußte das Vinyon *N* Reinigungsoperationen unterworfen werden. Das Pulver wurde zu diesem Zweck in DMF aufgelöst und die Lösung langsam in destilliertes Wasser eingetropft. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag, der abgepreßt und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet wurde. Das getrocknete Produkt ist faserig und löst sich in den üblichen Vinyon *N*-Lösungsmitteln leicht auf. Diese Art der Reinigung wurde mehrmals wiederholt. Dabei traten allerdings große Substanzverluste auf, da beim Ausfällen ein Teil in feinverteilter Form antiel, was zu einer milchigen Trübung des Wassers führte. Von den einzelnen Reinigungsstufen wurden dann Filme gegossen und UV-spektrographisch untersucht. Wie Abb. 1 zeigt, sind die beiden Absorptionsmaxima bei 33000 und 43000 cm^{-1} nach viermaligem Umfällen vollständig verschwunden. Die starke Konsumptivabsorption in den untersuchten Handelsprodukten wird also offenbar durch eine Verunreinigung verursacht, die sich durch Umfällen entfernen läßt. Die Spektren der einzelnen Vinyon *N*-Fraktionen, die in Abb. 1 wiedergegeben sind, kommen wohl so zustande, daß sich der eigentlichen Absorption des Vinyon *N*, wie sie Kurve 5 der Abb. 1 in guter Übereinstimmung mit anderen Autoren⁶ zeigt, die Absorption der Verunreinigung überlagert bzw. beim völlig ungereinigten Vinyon *N* alles überdeckt.

Wird das nicht gereinigte Handelsprodukt eine halbe Stunde mit konz. Salzsäure gekocht, geht allem Anschein nach zumindest ein Teil der Verunreinigung in die Salzsäure über. Abb. 2 zeigt das UV-Spektrum, das beim Vermessen des Salzsäureauszuges erhalten wurde und das recht gut mit dem von ungereinigtem Vinyon *N* übereinstimmt (Abb. 1, Kurve 1). Wird dieser *HCl*-Auszug alkalisch gemacht, so verschiebt sich die Lage der Maxima praktisch nicht (nur das kürzerwellige Maximum erfährt eine leichte Verschiebung von 43000 auf 42000 cm^{-1}). Interessanterweise sind diese beiden Maxima bei Filmen,

⁶ E. TREIBER, W. BERNDT und H. TOPLAK, *Angew. Chem.* **67** (1955) 69.

die aus dem gleichen Vinyon *N* über eine Aceton-Lösung gewonnen wurden, wesentlich weniger ausgeprägt (Abb. 3). Vielleicht hängt dies damit zusammen, daß das Lösungsmittel DMF in besonders starke

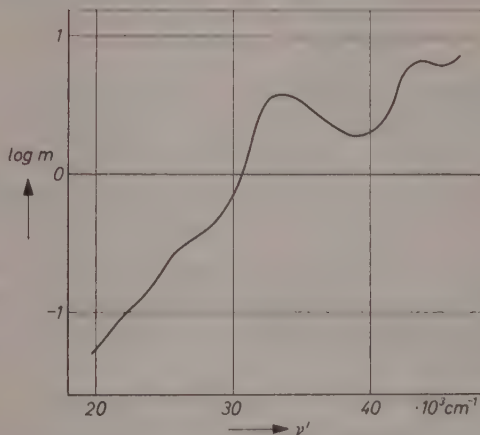


Abb. 2. UV-Spektrum des Salzsäureauszuges aus rohem Vinyon *N*

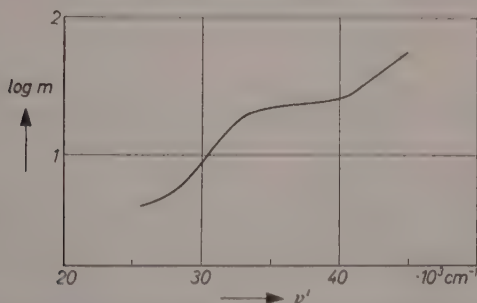


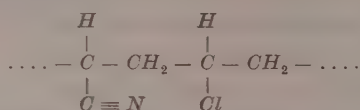
Abb. 3. UV-Spektrum eines Filmes aus rohem Vinyon *N* (aus Aceton)

Wechselwirkung mit Vinyon *N* tritt. Wie Untersuchungen an Vinyon *N*-Fraktionen zeigten, sind sowohl das spektrale Verhalten als auch der Stickstoffgehalt unabhängig vom Molekulargewicht.

2. UR-Untersuchungen an Vinyon *N*

Die UR-Untersuchungen wurden an Filmen von unbehandeltem Vinyon *N* gemacht, die auf die gleiche Art und Weise hergestellt

wurden wie die für die UV-Untersuchungen verwendeten. Nach der Struktur von Vinyon *N*:



waren im UR-Spektrum folgende Banden zu erwarten:

- 3,43 μ (2915 cm^{-1}) *CH*-Valenzschwingung
- 4,46 μ (2242 cm^{-1}) $C \equiv N$ -Valenzschwingung
- 6,95 μ (1439 cm^{-1}) CH_2 -Deformationsschwingung
- 14,40 μ (694 cm^{-1}) $C-Cl$ -Valenzschwingung

Wie Abb. 4 zeigt, treten jedoch im UR-Spektrum noch eine Reihe von Banden auf, die zum Teil nicht ohne weiteres zugeordnet werden können. Im einzelnen sind dies die mehr oder weniger stark ausgeprägten Banden bei

- 2,82 μ (3546 cm^{-1}) 7,94 μ (1259 cm^{-1})
- 5,76 μ (1736 cm^{-1}) 9,56 μ (1045 cm^{-1})
- 6,00 μ (1667 cm^{-1}) 10,00 μ (1000 cm^{-1})
- 6,17 μ (1621 cm^{-1}) 11,40 μ (877 cm^{-1})
- 7,38 μ (1355 cm^{-1})

Die beiden Banden bei 2,82 μ (3546 cm^{-1}) und 6,17 μ (1621 cm^{-1}) dürften von nicht entfernbarem Wasser der *KBr*-Preßlinge stammen.

3. Untersuchungen an verseiftem Vinyon *N*

Die alkalische Verseifung von Vinyon *N* geht viel schwerer vor sich als die von Polyacrylnitril. Es wurden daher sehr energische Versuchsbedingungen gewählt. So wurde das Vinyon *N*-Pulver zwei Stunden lang in 40%iger Natronlauge gekocht. Das Verseifungsprodukt ist ockerbraun und kann in keinem der üblichen Lösungsmittel völlig in Lösung gebracht werden. Sein Stickstoffgehalt ist 8,72%. Für die UR-Untersuchung mußte daher die pulverige Probe mit *KBr* gepreßt werden. Abb. 6 zeigt das erhaltene UR-Spektrum. Folgende Banden können dabei gleich wie beim unbehandelten Vinyon *N* zugeordnet werden:

- 3,42 μ (2924 cm^{-1}) *CH*-Valenzschwingung
- 4,46 μ (2242 cm^{-1}) $C \equiv N$ -Valenzschwingung
- 6,95 μ (1439 cm^{-1}) *CH*-Deformationsschwingung

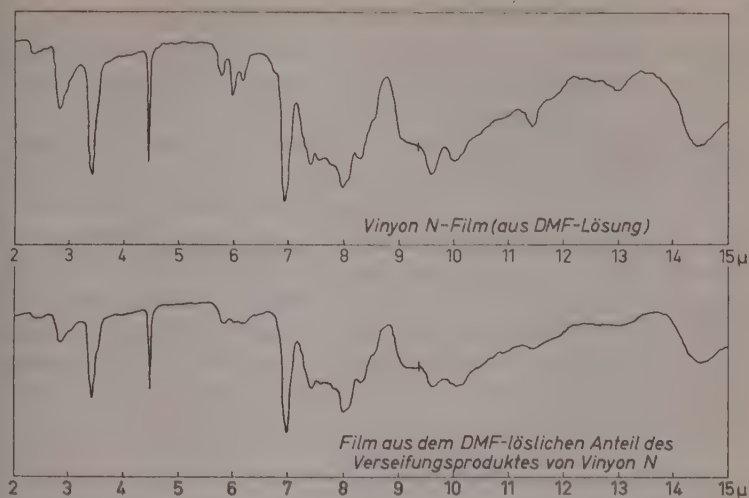


Abb. 4. UR-Spektrum eines Vinyon N-Filmes (aus DMF)

Abb. 5. UR-Spektrum des DMF-löslichen Anteils des Verseifungsproduktes von Vinyon N (Film)

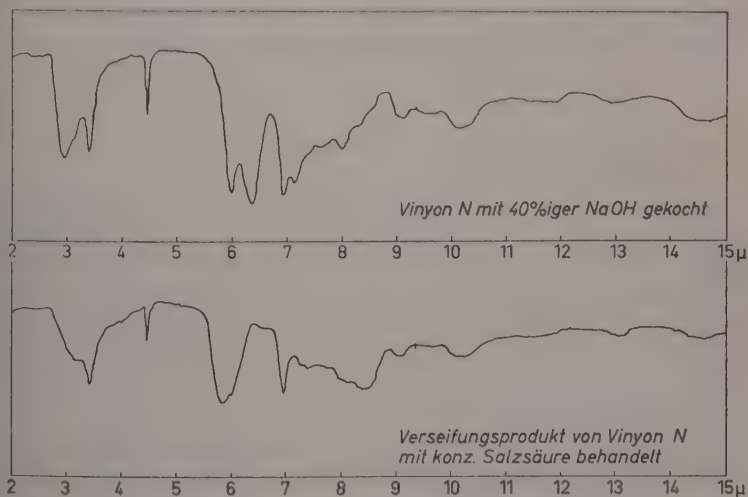
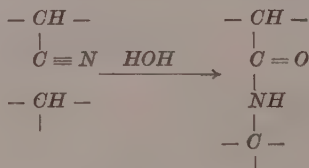


Abb. 6. UR-Spektrum von Vinyon N, zwei Stunden mit 40%iger NaOH gekocht (mit KBr gepreßt)

Abb. 7. UR-Spektrum des Verseifungsproduktes von Vinyon N (Abb. 6), mit konz. Salzsäure behandelt (mit KBr gepreßt)

Als neue, besonders charakteristische Banden sehen wir die drei Banden bei $2,94 \mu$ (3401 cm^{-1}), $6,0 \mu$ (1667 cm^{-1}) und $6,37 \mu$ (1570 cm^{-1}). Die erste der drei könnte der NH -Valenzschwingung zugeordnet werden, ihrer Lage nach läßt sich auf das Vorhandensein von sekundären Amidogruppen schließen. Ebenfalls auf sekundäre Amide zurückgehen könnten die übrigen beiden Banden. Dabei käme die Bande bei $6,0 \mu$ (1667 cm^{-1}) einer $C=O$ -Absorption (Amidbande I), die bei $6,37 \mu$ (1570 cm^{-1}) der NH -Deformationsschwingung (Amidbande II) zu. Das UR-Spektrum ließe sich also so deuten, daß bei der Verseifung ein Teil der Nitrilgruppen in Säureamidgruppen übergeführt wird, wobei die einzelnen Ketten durch Quervernetzung aneinandergebunden werden, worauf ja auch das Unlöslichwerden hindeutet. Schematisch könnte man sich das etwa folgendermaßen vorstellen:



Ein Teil der Nitrilgruppen wird jedoch trotz der sehr energisch durchgeführten Verseifung nicht angegriffen, wie die Bande bei $4,46 \mu$ (2242 cm^{-1}) zeigt. Die Bande bei $8,0 \mu$ (1250 cm^{-1}) trat auch schon beim unbehandelten Vinyon *N* auf. Neu ist auch eine Bande bei $7,12 \mu$ (1405 cm^{-1}), die sich nicht ohne weiteres zuordnen läßt (CN -Deformationsschwingung?).

Läßt man über Nacht DMF auf das Verseifungsprodukt von Vinyon *N* einwirken, löst sich ein kleiner Teil heraus. Die abfiltrierte Lösung wurde in destilliertes Wasser eingegossen, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete, der abfiltriert wurde. Das getrocknete Produkt war faserig und löste sich in kaltem DMF klar auf. Aus diesen Lösungen wurden Filme gewonnen, die der UV- und UR-Untersuchung unterzogen wurden. Das UV-Spektrum zeigte nur eine Schulter bei ca. 35000 cm^{-1} und glich vollkommen dem von mehrmals umgefällten Vinyon *N* (Abb. 1, Kurve 5). Es scheint sich also dabei um einen nicht verseiften Anteil zu handeln. Diese Annahme wird durch das UR-Spektrum bestätigt (Abb. 5). Dieses stimmt fast in allen Einzelheiten mit dem Spektrum von unbehandeltem Vinyon *N* (Abb. 4) überein. Jedenfalls ist bemerkenswert, daß die UR-Spektren sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden, während die Unter-

schiede in den UV-Spektren äußerst groß sind (Abb. 1, Kurven 1 und 5). Dies zeigt, daß beim Nachweis von Verunreinigungen in vielen Fällen die UV-Spektroskopie den UR-Untersuchungsmethoden überlegen ist. Natürlich ist dabei von entscheidender Bedeutung, welche chemische Konstitution die Beimengung hat, die nachgewiesen werden soll. Beim einstündigen Kochen des Verseifungsproduktes von Vinyon *N* mit konz. Salzsäure zeigte sich im Gegensatz zum Polyacrylonitril keinerlei Aufhellung. Im Gegenteil, die Farbe des getrockneten, mit Salzsäure behandelten Verseifungsproduktes vertiefte sich etwas. Der Stickstoffgehalt nahm nur unwesentlich auf 8,48 % ab. Das unlösliche Pulver wurde mit *KBr* vermengt gepreßt und im Ultrarot untersucht. Als auffallendstes Merkmal sehen wir in diesem Spektrum (Abb. 7) ein völliges Verschwinden der beiden Banden bei $2,92 \mu$ (3401 cm^{-1}) und $6,37 \mu$ (1570 cm^{-1}), die wir vorhin der *NH*-Valenz- bzw. *NH*-Deformationschwingung zugeordnet haben. Die Bande bei $5,82 \mu$ (1717 cm^{-1}) ist wohl dem *C=O*-Chromophor zuzuordnen. Die Verseifung ist also anscheinend durch die Behandlung mit konz. Salzsäure über die Säureamidstufe hinausgeführt worden, ohne daß sich jedoch dadurch die Unlöslichkeit in den üblichen Vinyon-*N*-Lösungsmitteln verringert, was darauf hindeutet, daß auch hier noch eine starke Quervernetzung vorliegt, über deren Art sich jedoch im Augenblick noch keine definitiven Aussagen machen lassen.

Diskussion der Ergebnisse

Zunächst ist die Feststellung wichtig, daß offenbar das rohe Vinyon *N* eine Verunreinigung enthält, die durch mehrmaliges Umfällen oder durch eine Salzsäurebehandlung entfernt werden kann. Diese Verunreinigung ist durch zwei UV-Maxima bei 33000 und 43000 cm^{-1} gekennzeichnet und geht bei der Behandlung mit Salzsäure in diese über. Im Zusammenhang mit der von HOUTZ⁷ vielfach vertretenen Verfärbungshypothese von hochpolymeren Acrylderivaten durch substituierte Pyridine ist die Beobachtung wichtig, daß das Spektrum des Salzsäureauszuges praktisch nicht verändert wird, wenn man es alkalisch macht. Untersuchungen an substituierten Pyridinen⁸ haben gezeigt, daß deren Spektrum deutlich pH -abhängig ist, so daß die erwähnte Beobachtung gegen die Annahme spricht, daß die

⁷ R. C. HOUTZ, Textile Res. J. **20** (1950) 786.

⁸ H. BAYZER, Mh. Chem. **88** (1957) 72.

chromophoren Effekte im ungereinigten Vinyon *N* durch derartige substituierte Pyridine zustande kommen.

Die Verseifung selbst führt, wie aus den Experimenten ziemlich eindeutig hervorgeht, zur Ausbildung von säureamidartigen Gruppierungen, die offenbar durch Vernetzung zur Unlöslichkeit führen. Solche Vernetzungen wurden übrigens an Vinyon *N* auch auf viskosimetrischem Wege sowie durch Erhöhung des Erweichungspunktes nachgewiesen, doch wird darüber getrennt ausführlicher berichtet werden.

Auffallend ist die Erscheinung, daß bei Vinyon *N* eine Salzsäurebehandlung keine Aufhellung bringt im Gegensatz zum Verhalten, das bei PAN beobachtet wurde. Andererseits geht aus den UR-Spektren jedoch hervor, daß die Salzsäurebehandlung offenbar die Verseifung über die Stufe des Säureamids hinausführt, und es ist seltsam, daß gleichzeitig damit keine Aufhellung, sondern eine Vertiefung der sichtbaren Farbe eintritt, obwohl andererseits bei PAN experimentell gezeigt werden konnte, daß die deutlichen Verfärbungseffekte bei der Verseifung stets *vor* der Säureamidstufe auftreten³. Wahrscheinlich ist die Ursache für dieses Verhalten im PVC-Anteil zu suchen. Für PVC und ähnliche chlorhaltige Polymere ist der Vorgang der Hitze- und Lichtverfärbung ausführlich untersucht, und man nimmt heute folgenden Mechanismus² an: Zunächst bildet sich durch Abspaltung von *HCl* eine Doppelbindung aus; das freigewordene *HCl* katalysiert nun seinerseits weitere *HCl*-Abspaltung, so daß in einer autokatalytischen Reaktion Polyen-Strukturen gebildet werden, die einerseits selbst gefärbt sind, andererseits durch sekundäre Reaktionen (unter Mitwirkung von Sauerstoff, Wasser etc.) neue Chromophore bilden. Visuell bringen diese Vorgänge eine Verfärbung nach braun-schwarz. Daher setzt man hier Stabilisatoren zu, die unter anderem die gebildete Salzsäure abfangen. Wenn wir nun bei Vinyon *N* statt dessen noch Salzsäure zusetzen, so erscheint es sehr wahrscheinlich, daß im PVC-Anteil der geschilderte Mechanismus weiterläuft und zu einer Verfärbung führt, die in diesem Falle mit dem PAN-Anteil gar nichts zu tun hätte. Zwar können wir im UR-Spektrum des *HCl*-behandelten Vinyon *N* keinen eindeutigen Hinweis auf Doppelbindungen finden, doch wäre dies nach dem eben Gesagten auch gar nicht notwendig, so daß dieser Erklärungsversuch einiges für sich hat. Eine der *HCl*-Abspaltung analoge Bildung von *HCN* scheint dagegen, wie bereits früher ausgeführt¹, gar nicht oder nur in sehr geringem

Maße stattzufinden, wie in einer neueren Arbeit gezeigt wurde, jedenfalls erst über 210°C^9 .

Jedoch können wir wohl annehmen, daß die Salzsäurebehandlung die in Verseifung befindlichen Nitrilgruppen bis zur Stufe der Polyacrylsäure weiterverseift. Tatsächlich lehrt eine Betrachtung der UR-Spektren, daß ein solcher Vorgang wahrscheinlich ist. Insbesondere der Vergleich mit dem Spektrum der Polyacrylsäure zeigt, daß eine Ausbildung von Carboxylgruppen sehr wahrscheinlich ist, wenn auch exakte Aussagen infolge der breiten Bande im Bereich um $3\ \mu$ nicht möglich sind. Die Verschmierung dieser Bande, die dem Carboxyl-*OH* zukommt, ist so groß, daß auch die benachbarten Banden in Mitleidenschaft gezogen werden; die Ursache dafür ist einmal das Zusammentreffen mehrerer Banden in dem Gebiet sowie die Tatsache, daß Carboxyl-Hydroxyle zweifellos sehr stark durch Wasserstoffbrücken beansprucht sein werden (die Messungen erfolgten im festen Zustand!), was bekanntlich stets eine beträchtliche Ausschmierung bewirkt.

Wir danken den European Research Associates Brüssel für die Verleihung eines Forschungsstipendiums, das die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte. Herrn Generaldirektor Dr. R. H. GILLETTE, Brüssel, danken wir für manche Hilfe, unserem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. O. KRATKY für sein förderndes Interesse.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

⁹ W. J. BURLANT und J. L. PARSONS, J. Polymer. Sci. **22** (1956) 249.

Force Constants of Molecules of $X Y_2 Z_2$ type

By

K. VENKATESWARLU and P. T. SAMBANDAM

(Received 4. 7. 57)

The force constants of four molecules of $X Y_2 Z_2$ type have been evaluated by WILSON's group theoretical method, using the Raman and the infrared frequencies.

Introduction

WILSON's group theoretical method¹ of evaluation of force constants of molecules is based on the construction of symmetry co-ordinates, which are linear combinations of the equivalent internal co-ordinates of the molecules. These symmetry co-ordinates should satisfy the characters of the vibration type concerned and they should also conform to the conditions of normalization and orthogonality. Such co-ordinates are used to derive the elements of a matrix F and a matrix G , related to the potential and the kinetic energies respectively of a molecule. The secular equations connecting these matrices with the vibration frequencies of the molecule are solved to yield the force constants postulated in the potential function.

The above considerations have been applied to evaluate the force constants of four molecules of the $X Y_2 Z_2$ type, which have not been studied so far. This type of molecules belongs to the symmetry C_{2v} and is characterised by nine non-degenerate vibrations, all of which are allowed in the Raman Spectrum. Out of the nine vibrations, four come under a_1 type, one under a_2 type and two each under b_1 and b_2 types. The only mode forbidden in the infrared is the a_2 type. The complete Raman Spectrum of SO_2Cl_2 is available, but in the other cases, the infrared data also have been used to furnish a complete set of vibration frequencies.

¹ E. B. WILSON, JR., J. chem. Physics 7 (1939) 1047; 9 (1941) 76.

Theoretical considerations

CLEVELAND et al.² have employed the most general potential function with respect to CCl_2Br_2 and other allied molecules under the series 'Substituted Methanes.' The evaluation of all the force constants in those cases has been accomplished by transferring some of them from related molecules. With respect to the molecules studied here, such a procedure is not possible in the absence of necessary information from related molecules.

However, an attempt has been made at an evaluation of force constants, starting from a potential function in which a few minor interaction constants have been omitted. The potential function used in this investigation is

$$\begin{aligned}
 2 V = & f_D [(\Delta D_1)^2 + (\Delta D_2)^2] + f_d [(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2] + f_\alpha D^2 [(\Delta \alpha)^2] \\
 & + f_\beta d^2 [(\Delta \beta)^2] + f_\gamma Dd [(\Delta \gamma_{11})^2 + (\Delta \gamma_{12})^2 + (\Delta \gamma_{21})^2 + (\Delta \gamma_{22})^2] \\
 & + 2 f_{DD} [(\Delta D_1) (\Delta D_2)] + 2 f_{dd} [(\Delta d_1) (\Delta d_2)] \\
 & + 2 f_{D\alpha} [D (\Delta \alpha) (\Delta D_1 + \Delta D_2)] + 2 f_{d\beta} d [(\Delta \beta) (\Delta d_1 + \Delta d_2)] \\
 & + 2 f_{\gamma\gamma} Dd [(\Delta \gamma_{11}) (\Delta \gamma_{12}) + (\Delta \gamma_{21}) (\Delta \gamma_{22})] \\
 & + 2 f'_{\gamma\gamma} Dd [(\Delta \gamma_{11}) (\Delta \gamma_{21}) + (\Delta \gamma_{22}) (\Delta \gamma_{12})] \\
 & + 2 f''_{\gamma\gamma} Dd [(\Delta \gamma_{11}) (\Delta \gamma_{22}) + (\Delta \gamma_{21}) (\Delta \gamma_{12})].
 \end{aligned}$$

The Symmetry co-ordinates employed are those of CLEVELAND et al.² The elements of the F matrix and those of the G matrix worked out for the general case of the valence angles, not being tetrahedral, are given below.

F Matrix

a_1 type:

With the abbreviations,

$$\begin{aligned}
 A &= f_D + f_{DD} & B &= f_d + f_{dd} & C &= f_\alpha \\
 E &= f_\beta & K &= f_\gamma + f_{\gamma\gamma} + f'_{\gamma\gamma} + f''_{\gamma\gamma} \\
 L &= f_{D\alpha} & M &= f_{d\beta} \\
 K_1 &= f_\gamma - f_{\gamma\gamma} - f'_{\gamma\gamma} + f''_{\gamma\gamma} & K_2 &= f_\gamma + f_{\gamma\gamma} - f'_{\gamma\gamma} - f''_{\gamma\gamma} \\
 & & K_3 &= f_\gamma - f_{\gamma\gamma} + f'_{\gamma\gamma} - f''_{\gamma\gamma},
 \end{aligned}$$

² A. DAVIS, F. F. CLEVELAND and A. G. MEISTER, J. chem. Physics 20 (1952) 451.

$$\begin{bmatrix} F_{11} F_{12} F_{13} F_{14} \\ F_{21} F_{22} F_{23} F_{24} \\ F_{31} F_{32} F_{33} F_{34} \\ F_{41} F_{42} F_{43} F_{44} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} (A+B) & \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} (A-B) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (DL-dM) & \frac{1}{\sqrt{3}} (DL+dM) \\ \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} (A-B) & \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} (A+B) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (DL+dM) & \frac{1}{\sqrt{3}} (DL-dM) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (DL-dM) & \frac{1}{\sqrt{2}} (DL+dM) \\ \frac{1}{2} (D^2C+d^2E) & \frac{1}{\sqrt{6}} (D^2C-d^2E) \\ \frac{1}{\sqrt{3}} (DL+dM) & \frac{1}{\sqrt{3}} (DL-dM) \\ \frac{1}{\sqrt{6}} (D^2C-d^2E) & \frac{1}{3} (D^2C+d^2E+DdK) \end{bmatrix}$$

 a_2 type:

$$F_{55} = DdK_1,$$

 b_1 type:

$$\begin{bmatrix} F_{66} & F_{67} \\ F_{76} & F_{77} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_D - f_{DD} & 0 \\ 0 & DdK_2 \end{bmatrix}$$

 b_2 type:

$$\begin{bmatrix} F_{88} & F_{89} \\ F_{98} & F_{99} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_a - f_{aa} & 0 \\ 0 & DdK_3 \end{bmatrix}$$

G Matrix

μ being the reciprocal mass of an atom,

$$G_{11} = (1/2) [\mu_y + \mu_z + \mu_x (2 + \cos \alpha + \cos \beta + 4 \cos \gamma)]$$

$$G_{22} = (1/2) [\mu_y + \mu_z + \mu_x (2 + \cos \alpha + \cos \beta - 4 \cos \gamma)]$$

$$G_{33} = (\mu_y/D^2) + (\mu_z/d^2) + \mu_x \left[\frac{1 - \cos \alpha}{D^2} + \frac{1 - \cos \beta}{d^2} - \frac{4 \cos \gamma (1 - \cos \alpha) (1 - \cos \beta)}{D d \sin \alpha \sin \beta} \right]$$

$$\begin{aligned} G_{44} = & (2/3) \frac{\mu_y}{D^2} \left[1 + \frac{1 + \cos \beta - 2 \cos^2 \gamma}{2 \sin^2 \gamma} - \frac{2 \cos \gamma (1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha \sin \gamma} \right] \\ & + (2/3) \frac{\mu_z}{d^2} \left[1 + \frac{1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \gamma}{2 \sin^2 \gamma} - \frac{2 \cos \gamma (1 - \cos \beta)}{\sin \beta \sin \gamma} \right] \\ & + (2/3) (\mu_x) \left[(1/D^2) \left\{ \frac{2 + \cos \beta + \cos \alpha (\cos^2 \gamma - \sin^2 \gamma) - 4 \cos^2 \gamma}{\sin^2 \gamma} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{2 \cos \gamma \sin^2 \alpha - 4 \cos \gamma (1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha \sin \gamma} \right\} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (1/d^3) \left\{ \frac{2 + \cos \alpha + \cos \beta (\cos^2 \gamma - \sin^2 \gamma) - 4 \cos^2 \gamma}{\sin^2 \gamma} \right. \\
& \quad \left. + \frac{2 \cos \gamma \sin^2 \beta - 4 \cos \gamma (1 - \cos \beta)}{\sin \beta \sin \gamma} \right\} \\
& + (2/Dd) \left\{ \frac{2 \cos \gamma (1 - \cos \alpha) (1 - \cos \beta)}{\sin \alpha \sin \beta} \right. \\
& \quad + \frac{2 \cos^2 \gamma (1 - \cos \alpha) - \sin^2 \alpha}{\sin \alpha \sin \gamma} \\
& \quad \left. + \frac{2 \cos^2 \gamma (1 - \cos \beta) - \sin^2 \beta}{\sin \beta \sin \gamma} + \frac{\cos \gamma (2 \cos^2 \gamma - \cos \alpha - \cos \beta)}{\sin^2 \gamma} \right\}
\end{aligned}$$

$$G_{12} = (1/2) [\mu_y - \mu_z + \mu_x (\cos \alpha - \cos \beta)]$$

$$G_{13} = -(\mu_x/\sqrt{2}) \left[\frac{\sin \alpha}{D} - \frac{\sin \beta}{d} + 2 \cos \gamma \left(\frac{1 - \cos \alpha}{D \sin \alpha} - \frac{1 - \cos \beta}{d \sin \beta} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
G_{14} = & -(\mu_x/\sqrt{3}) \left[(1/D) \left\{ \sin \alpha + \frac{2 \cos \gamma (1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{\cos \gamma (2 \cos \gamma + \cos \alpha - 1) - (1 + \cos \beta)}{\sin \gamma} \right\} \right. \\
& \quad \left. + (1/d) \left\{ \sin \beta + \frac{2 \cos \gamma (1 - \cos \beta)}{\sin \beta} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{\cos \gamma (2 \cos \gamma + \cos \beta - 1) - (1 + \cos \alpha)}{\sin \gamma} \right\} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_{23} = & -\frac{\mu_z}{\sqrt{2}} \left[\frac{(1 - \cos \alpha) (1 + \cos \alpha - 2 \cos \gamma)}{D \sin \alpha} \right. \\
& \quad \left. + \frac{(1 - \cos \beta) (1 + \cos \beta - 2 \cos \gamma)}{d \sin \beta} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_{24} = & -\frac{\mu_z}{\sqrt{3}} \left[(1/D) \left\{ \frac{\sin^2 \alpha - 2 \cos \gamma (1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{\cos \gamma (\cos \alpha - 2 \cos \gamma - 1) + (1 + \cos \beta)}{\sin \gamma} \right\} \right. \\
& \quad \left. - (1/d) \left\{ \frac{\sin^2 \beta - 2 \cos \gamma (1 - \cos \beta)}{\sin \beta} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{\cos \gamma (\cos \beta - 2 \cos \gamma - 1) + (1 + \cos \alpha)}{\sin \gamma} \right\} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_{34} = & \frac{2}{\sqrt{6}} \left[(\mu_y/D^2) \left\{ 1 - \frac{\cos \gamma (1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha \sin \gamma} \right\} \right. \\
& \quad - (\mu_z/d^2) \left\{ 1 - \frac{\cos \gamma (1 - \cos \beta)}{\sin \beta \sin \gamma} \right\} \\
& \quad + \mu_x \left\{ (1/D^2) \left(1 - \cos \alpha + \frac{\cos \gamma \sin^2 \alpha - 2 \cos \gamma (1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha \sin \gamma} \right) \right. \\
& \quad - (1/d^2) \left(1 - \cos \beta + \frac{\cos \gamma \sin^2 \beta - 2 \cos \gamma (1 - \cos \beta)}{\sin \beta \sin \gamma} \right) \\
& \quad \left. + (1/Dd \sin \gamma) \left(\frac{(1 - \cos \alpha) (2 \cos^2 \gamma - \cos \alpha - 1)}{\sin \alpha} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{(1 - \cos \beta) (2 \cos^2 \gamma - \cos \beta - 1)}{\sin \beta} \right) \right\} \right]
\end{aligned}$$

a_2 type:

$$G_{55} = (1/\sin^2 \gamma) \left[\frac{\mu_y (1 - \cos \beta)}{l^2} + \frac{\mu_z (1 - \cos \alpha)}{d^2} \right]$$

b_1 type:

$$\begin{bmatrix} G_{66} & G_{67} \\ G_{76} & G_{77} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_y + \mu_x (1 - \cos \alpha) & \frac{\sqrt{2} \mu_x (1 - \cos \alpha) b'}{\sin \gamma} \\ \frac{2 \mu_x (1 - \cos \alpha) b'}{\sin \gamma} & \frac{1}{\sin^2 \gamma} \left\{ \frac{\mu_y (1 + \cos \beta - 2 \cos^2 \gamma)}{D^2} + \frac{\mu_x (1 - \cos \alpha)}{d^2} + 2 \mu_x (1 - \cos \alpha) (b')^2 \right\} \end{bmatrix}$$

$$\text{where } b' = \left(\frac{1}{d} - \frac{\cos \gamma}{D} \right)$$

b_2 type:

$$\begin{bmatrix} G_{88} & G_{89} \\ G_{98} & G_{99} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_z + \mu_x (1 - \cos \beta) & \frac{-\sqrt{2} \mu_x (1 - \cos \beta) b''}{\sin \gamma} \\ \frac{-\sqrt{2} \mu_x (1 - \cos \beta) b''}{\sin \gamma} & \frac{1}{\sin^2 \gamma} \left\{ \frac{\mu_y (1 - \cos \beta)}{D^2} + \frac{\mu_x (1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \gamma)}{d^2} + 2 \mu_x (1 - \cos \beta) (b'')^2 \right\} \end{bmatrix}$$

$$\text{where } b'' = \left(\frac{1}{D} - \frac{\cos \gamma}{d} \right).$$

Using the F and the G matrices, the secular equations for the different types of vibrations have been formed and the force constants have been calculated by solving the equations. In solving the equations, the following procedure is adopted. The simple equation of the a_2 type readily gives the value of K_1 . The equations of the b_1 type are combined to give a quadratic equation, the solution of which gives $(f_D - f_{DD})$ and K_2 . A similar procedure is adopted to find the values of $(f_d - f_{dd})$ and K_3 from the equations of the b_2 type. A knowledge of these values is useful in solving the biquadratic equation of the a_1 type, which is carried out by the method of successive approximations.

Results

The molecular parameters and the observed frequencies in cm^{-1} for the molecules studied in this investigation are given in Table I. The

Table I

	$X-Y$ distance D in Å	$X-Z$ distance d in Å	$\angle Y_1XY_2 = \alpha$	$\angle Z_1XZ_2 = \beta$	$\angle Y_1ZX_1Y_2 = \gamma$	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	σ_6	σ_7	σ_8	σ_9
SO_2Cl_2 ⁴	1.430	1.990	$119^\circ 48'$	$110^\circ 12'$	$106^\circ 28'$	1184	560	403	210	358	1412	387	580	278
SO_2F_2 ^{9, 3, 5}	1.370	1.570	$129^\circ 38'$	$92^\circ 47'$	$107^\circ 4'$	1269	848	544	300	388	1502	553	885	539
SiH_2Cl_2 ^{6, 7}	1.500	2.048	$109^\circ 28'$	$109^\circ 28'$	$109^\circ 28'$	2200	953	531	188	710	2200	610	877	592
SiH_2Br_2 ^{7, 8}	1.570	2.210	$109^\circ 28'$	$109^\circ 28'$	$109^\circ 28'$	2206	925	393	122	688	2232	556	828	456

References:

- ³ W. D. PERKINS and M. K. WILSON, J. chem. Physics **20** (1952) 1791.
- ⁴ LANDOLT-BORNSTEIN, Atom- und Molecular Physik (2. Teil, 1951 Edn.).
- ⁵ P. BENDER and J. M. WOOD, J. chem. Physics **23** (1955) 1316.
- ⁶ J. A. HAWKINS and M. K. WILSON, J. chem. Physics **21** (1953) 360.
- ⁷ J. A. HAWKINS, S. R. POLO and M. K. WILSON, J. chem. Physics **23** (1953) 1122.
- ⁸ D. W. MAYO, H. E. OPTIZ, J. S. PEAKE, J. chem. Physics **23** (1955) 1344.
- ⁹ R. M. FRISTROM, J. chem. Physics **20** (1952) 1.

force constants evaluated by solving the secular equations formed by using the F and G matrix elements and the observed frequencies are given in Table II. The frequencies calculated by using the force constants evaluated from the secular equations are given in Table III for comparison with the observed frequencies given in Table I, which appears to be fairly satisfactory.

Table II

Force Constants 10^5 Dynes cm^{-1}	SO_2Cl_2	SO_2F_2	SiH_2Cl_2	SiH_2Br_2
1) f_D	9.928	10.650	2.764	2.790
2) $f_{\bar{d}}$	2.803	4.303	2.938	2.163
3) f_{α}	0.518	1.012	0.237	0.238
4) f_{β}	0.317	0.558	0.243	0.209
5) f_{γ}	0.444	0.753	0.163	0.132
6) f_{DD}	-0.493	0.420	0.022	-0.050
7) $f_{\bar{d}\bar{d}}$	0.573	0.695	-0.170	-0.163
8) $f_{D\alpha}$	-0.273	-0.555	-0.112	-0.110
9) $f_{\bar{d}\beta}$	-0.204	-0.401	-0.121	-0.082
10) $f_{\gamma\gamma}$	-0.074	0.089	0.002	-0.018
11) $f'_{\gamma\gamma}$	0.074	-0.251	0.035	-0.002
12) $f''_{\gamma\gamma}$	0.027	-0.384	-0.056	-0.060

Table III

	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	σ_6	σ_7	σ_8	σ_9
SO_2Cl_2	1188	545	416	204	358	1412	387	580	278
SO_2F_2	1296	834	531	304	388	1502	553	892	527
SiH_2Cl_2	2209	939	543	172	710	2200	610	877	592
SiH_2Br_2	2210	920	375	139	688	2232	556	828	456

Physics Department, Annamalai University, Annamalainagar, South India

Kurze Mitteilung

Die Reaktionszone in Gasedetonationen, I

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. 8. 57)

In einer stabilen Gas-Detonation setzt die Reaktion unmittelbar hinter der Stoßfront heftig ein¹. Die Länge der Reaktionszone einer normal verlaufenden Detonation² in einem Ausgangsgemisch von Atmosphärendruck ist jedoch im allgemeinen so klein, daß man die Vorgänge innerhalb der Reaktionszone nicht untersuchen kann. Wird der Ausgangsdruck erniedrigt, so wird die Reaktionszeit größer und der Abstand zwischen Stoßfront und CHAPMAN-JOUQUET-Ebene wächst an. Bei hinreichend niedrigen Drucken im Frischgas lassen sich in der Reaktionszone Messungen ausführen.

Es wurde eine Versuchsanordnung aufgebaut, die es gestattet, Dichte, *OH*-Konzentrationen und Temperaturen in der Reaktionszone von Knallgas-Detonationen zu bestimmen. An einem Detonationsrohr von 8 cm innerem Durchmesser sind senkrecht zur Rohrachse zwei gegenüberliegende Quarzfenster angebracht. Durch diese Fenster fällt ein nahezu paralleles Lichtbündel von 0,7 mm Breite über eine Optik auf den Spalt eines Monochromators. Als Empfänger dient ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher, als Anzeigegerät ein Oszillograph, dessen Schirm fotografiert wird. Die Zeitkonstante der Anordnung beträgt 10^{-7} sec. Die Apparatur erlaubt es, Messungen in der Reaktionszone fast unmittelbar hinter der Stoßfront auszuführen. Lediglich beim Durchgang der Stoßfront durch das Lichtbündel treten besondere Verhältnisse auf, die hier nicht näher behandelt werden sollen. Der Einfluß des sehr viel geringeren Dichtegradienten hinter der Stoßfront konnte durch geeignete Versuchsanordnung eliminiert werden.

Es soll hier kurz über Messungen der *OH*-Konzentration in der Reaktionszone von Detonationen in stöchiometrischem H_2-O_2 -Gemisch berichtet werden. Die Zündung erfolgte durch eine Initialstrecke mit einer Knallgas-Detonation von 1 atm Ausgangsdruck. Zur Eichung der Versuchsanordnung wurden die *OH*-Konzentrationen in

¹ H.-GG. WAGNER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. **59** (1955) 906.

² TH. JUST und H.-GG. WAGNER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. **61** (1957) 678.

Abhängigkeit vom Druck hinter der CHAPMAN-JOUGUET-Ebene³ berechnet. Durch einen rotierenden Sektor mit einer Bildfolge von ca. 50 kHz wurden die Ausschläge für 0 % und 100 % festgelegt. Die OH-Absorption bei verschiedenen Drucken hinter der CHAPMAN-JOUGUET-Ebene erlaubt es dann, mit der berechneten OH-Konzentration einen effektiven Absorptionskoeffizienten aus $J = J_0 e^{-\alpha c d}$ für das OH zu bestimmen. Zur Messung wurde ein kleiner Bereich nahe der Bandenkante des 0–0-Überganges von OH benutzt. Die Eichung ist in Abb. 1 dargestellt. Hierbei ist wie auch im folgenden

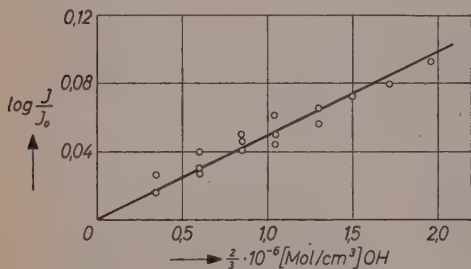


Abb. 1

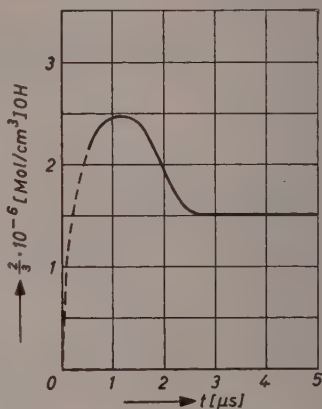


Abb. 2

Abb. 1. Die Lichtabsorption hinter der CHAPMAN-JOUGUET-Ebene von Knallgasdetonationen in Abhängigkeit von der dort herrschenden OH-Konzentration bei verschiedenen Ausgangsdrucken. I_0 = eingestrahelte Intensität, I = durchgelassene Intensität

Abb. 2. Verlauf der OH-Konzentration innerhalb der Reaktionszone einer Knallgasdetonation bei einem Ausgangsdruck von 120 mm Hg

angenommen, daß die Temperaturabhängigkeit des „Absorptionskoeffizienten“ vernachlässigbar ist. Damit lassen sich nun die einzelnen Aufnahmen des Intensitätsverlaufes der Strahlung auf OH-Konzentration umrechnen. Die Eigenemission der Detonation ist unter diesen Bedingungen vernachlässigbar. In Abb. 2 wird der Verlauf der OH-Konzentration in Mol/cm³ für eine Detonation mit einem Ausgangsdruck von 120 mm Hg wiedergegeben. Die OH-Konzentration unmittelbar hinter der Stoßfront läßt sich aus den oben angegebenen Gründen nicht direkt messen. Der Konzentrationsverlauf des OH ist bei anderen Ausgangsdrucken ähnlich. Berücksichtigt man noch, daß die Dichte von

³ Ebene, in der sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

der Stoßfront bis zur CHAPMAN-JOUGUET-Ebene ungefähr auf die Hälfte absinkt, dann folgt, daß die OH -Konzentration in Mol pro Gramm Gemisch in einem großen Bereich der Reaktionszone einen Wert hat, der nur wenig verschieden ist von dem hinter der CHAPMAN-JOUGUET-Ebene, und der offenbar erst in unmittelbarer Nähe der Stoßfront steil abfällt. Man kann daraus schließen, daß die OH -Konzentration in der Reaktionszone merklich über dem zur Temperatur an der entsprechenden Stelle gehörenden Gleichgewichtswert liegt.

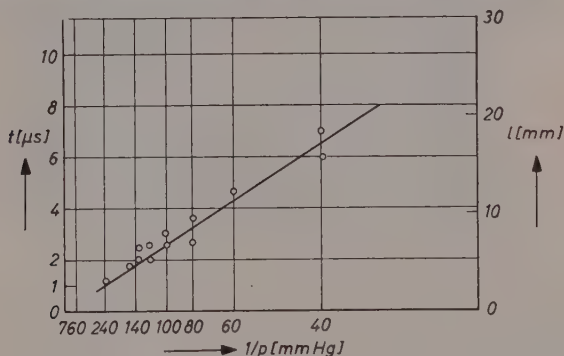


Abb. 3. Die Reaktionszeit t von Knallgasdetonationen in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck (l = Länge der Reaktionszone)

Die gesamte Reaktionszone läßt sich aus dem Abstand zwischen Stoßfront und der Stelle, wo die OH -Konzentration ihren Gleichgewichtswert erreicht hat, ermitteln. In Abb. 3 ist die Reaktionszeit als Funktion des Ausgangsdruckes aufgetragen. Da die Detonationsgeschwindigkeit in dem angegebenen Bereich praktisch konstant ist, ergibt sich auch die Länge der Reaktionszone der Reaktionszeit direkt proportional. Die Reaktionszeit ist über einen größeren Bereich angenähert proportional zu $1/p$.

THOMAS JUST und HEINZ-GEORG WAGNER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Kurze Mitteilung

Untersuchung des magnetischen Zustandes der festen Katalysatoren durch Elektronenbeugung

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 29. 7. 57)

Zusammenfassung

Ferromagnetische Zustände von Eisen- und Nickelkatalysatoren sind mittels Elektronenbeugungsverfahren zu untersuchen. Das führt auch zur Abschätzung der Korngröße des Katalysators.

Die Laufbahn eines Elektronenstrahles läßt sich durch ein Magnetfeld beeinflussen. Diesen Effekt nimmt man auch beim Elektronenbeugungsbild an ferromagnetischen Substanzen wahr.

Eisenkatalysator

Als Versuchsprobe diente ein reduzierter Eisenkatalysator für Ammoniaksynthese. In Abb. 1 sind das Beugungsbild der Probe und das eines Goldfilms mittels Doppelbelichtungsverfahrens überlagert aufgenommen. Dabei wurden sowohl die Lage der Trockenplatte als auch die Wellenlänge der eingestrahnten Elektronen während der Beobachtung konstant gehalten. Es handelt sich in Abb. 1 darum, daß die für den Katalysator mit einem kubisch-raumzentrierten Gitter ($a_0 = 2,86 \text{ \AA}$) charakteristischen Ringe und die für Gold ($a_0 = 4,07 \text{ \AA}$) miteinander nicht konzentrisch erscheinen.

Abb. 2 wurde in demselben Wege wie bei Abb. 1 an einem unmagnetischen Aluminiumoxyd (Böhmit)¹ und zugleich an einem Goldfilm aufgenommen. Abb. 2 ist von Abb. 1 verschieden, da in Abb. 2 alle Ringe miteinander konzentrisch auftreten.

Nach Abb. 1 ist die betreffende Probe genügend ferromagnetisch, um einen LORENTZ-Effekt auf die Bahnen der Elektronenstrahlen

¹ S. YAMAGUCHI, Z. analyt. Chem. **155** (1957) 21.

auszuüben. Der Katalysator ist also instande, den sogenannten HEDVALL-Effekt bei chemischen Reaktionen aufzuweisen².



Abb. 1. Beugungsbild eines Eisenkatalysators, und das von Gold überlagert. Die für den Katalysator charakteristischen Ringe und die für Gold treten nicht konzentrisch auf. Das beruht darauf, daß der ferromagnetische Katalysator einen LORENTZ-Effekt auf die Elektronenstrahlen ausübt. Wellenlänge: 0,0308 Å.

Kameralänge: 495 mm. Positiv in ca. zweifacher Vergrößerung.



Abb. 2. Überlagerung des Bildes von Böhmit und Gold. Alle Ringe treten konzentrisch auf. Kein LORENTZ-Effekt

² J. A. HEDVALL, R. HEDIN und O. PERSSON, Z. physik. Chem., Abt. B 27 (1934) 196.

Nickelkatalysator

In Abb. 3 ist der Nickelkatalysator in demselben Wege wie bei Abb. 1 beobachtet. Die Probe eines sogenannten RANEY-Nickelkatalysators wurde hergestellt, indem eine intermediäre $Ni-Al$ -Verbindung (50 : 50 Gew.-%) mit Natronlauge behandelt wurde. Auf Abb. 3 ist zu bemerken, daß die für Ni charakteristischen Ringe ($a_0 = 3.52$ AE) und die für Au miteinander nicht konzentrisch sind. Der Katalysator ist also in einem ferromagnetischen Zustand.



Abb. 3. Überlagerung der Bilder eines RANEY-Nickelkatalysators und von Gold.
LORENTZ-Effekt

Nickel wird erst ferromagnetisch, wenn die Abmessungen des Nickelkristalls mehr als 10–12 AE betragen³. Die Korngröße des vorliegenden Nickelkatalysators ist also mehr als 10–12 AE. Auch aus der Halbwertsbreite der Beugungsringe des Nickels in Abb. 3 läßt sich die Korngröße desselben zu etwa 20 AE abschätzen. Dieser Wert stimmt mit dem magnetisch bestimmten überein.

Man kann auf Abb. 1 bzw. Abb. 2 die Feldstärke H abschätzen, die die Versuchsprobe ergibt. Die Verschiebung $\Delta\chi$ eines Elektronenstrahles durch ein Magnetfeld H ist

$$\Delta\chi = \frac{e}{m} \frac{lL}{v} H, \quad (1)$$

³ H. KÖNIG, Naturwissenschaften **33** (1946) 71.

wobei e die Elektronenladung, m die Elektronenmasse, v die Elektronengeschwindigkeit, l die Abmessung des Magnetfeldes und L die Kamera-
länge bedeutet. Gl. (1) ist folgendermaßen umzuschreiben:

$$H = \frac{h}{e\lambda lL} \cdot \Delta\chi, \quad (2)$$

wobei h die PLANCK-Konstante und λ die DE BROGLIE-Wellenlänge des Elektrons ist. In Gl. (2) ist

$$h = 6,6 \times 10^{-27} \text{ Erg} \cdot \text{sec}$$

$$e = 1,6 \times 10^{-20} \text{ a. emE}$$

$$L = 495 \text{ mm}$$

$$\lambda = 0,0308 \text{ AE}$$

$$l \doteq 1 \text{ mm}$$

und

$$\Delta\chi = 0,2 \text{ mm auf Abb. 1,}$$

$$= 0,3 \text{ mm auf Abb. 3.}$$

Man erhält nach Gl. (2)

$$H = 5 \text{ bzw. } 8 \text{ Gauß.}$$

SHIGETO YAMAGUCHI

Aus dem Scientific Research Institute, 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo, Japan

Kurze Mitteilung

Die Spaltung von Hydroperoxyd an *AlSb*

(Eingegangen am 26. 9. 57)

Die katalytische Spaltung von Perhydrol an *n*- und *p*-dotiertem *AlSb* wird untersucht. Bei vergleichbarer Oberfläche ist die Reaktion an *n*-Leitern rascher als an *p*-Leitern. Überdies ist sie an *n-AlSb* von nullter, an *p-AlSb* von erster Ordnung. Dies bestätigt die Auffassung von einer Akzeptorreaktion. Die Korrosion des Katalysators wird durch die Hydroperoxydbedeckung verlangsamt. Versuche über die Katalyse im Licht werden mitgeteilt.

Einleitung

DOWDEN und REYNOLDS¹ haben gezeigt, daß die katalytische Spaltung des Hydroperoxyds sich an Legierungen der Übergangsmetalle wie eine Reaktion verhält, bei der der aktivierende Schritt mit einem Übergang von Elektronenladung vom Katalysator zum Substrat verbunden ist. Seither ist diese Reaktion auch an halbleitenden Oxydkatalysatoren mit Erfolg als eine solche Akzeptorreaktion behandelt worden². Die Eigenleiter Germanium und Silicium erwiesen sich für solche Studien als unbrauchbar, das erste, weil es selbst von Hydroperoxyd oxydiert wird, das zweite, weil es unter Wasser nicht von seiner Oxydhaut befreit werden kann. Hingegen zeigte sich die halbleitende III-V-Verbindung *AlSb* als geeignetes Versuchsobjekt.

Es ist zwar bekannt, daß *AlSb* durch Wasser gemäß



zersetzt wird³, und wir konnten sogar feststellen, daß diese „Zerrieselung“, gasanalytisch an dem dem Sauerstoff beigemengten

¹ D. A. DOWDEN und P. W. REYNOLDS, Discuss. Faraday Soc. **8** (1950) 184.

² G.-M. SCHWAB, Adv. Catal. **9** (1957) 229; Semiconductor Surface Physics, edited by R. H. KINGSTON, Univ. of Pennsylvania Press (1956) 283.

³ VESZELKA, Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. Kgl. ung. Hochschule Berg-u. Forstwes. Sopron **193** (1932); E. JUSTI und G. LAUTZ, Abh. Braunsch. wiss. Ges. **5** (1953) 37. G. TAMMANN und A. RÜHENBECK, Z. anorg. allg. Chemie **223** (1935) 288; W. RÜDORFF und J. KOHLMEIER, Z. Metallkunde **45** (1954) 608.

Wasserstoff gemessen, unter Perhydrol noch etwas rascher ist; an *n*-leitendem *AlSb* kann sie zu Anfang bis 9% der Sauerstoffentwicklung betragen und steigt im letzten Drittel bis 20% an; an *p*-leitenden Proben steigt sie sogar von 10% bis 56% an. Jedoch ist gerade dieser Befund für uns von Interesse, wie sich noch zeigen wird, und die Nebenreaktion läßt sich ja messen und berücksichtigen.

Versuchsmethode

Wir benutzten die in der Biochemie bewährte WARBURG-BAR-CROFT-Technik, die geringe Reaktionsgeschwindigkeiten durch Druckmessungen empfindlich zu verfolgen erlaubt. In eine Füllung der Reaktionsgefäße von 5 ml unverdünnten Perhydrols wurden nach Temperatúrausgleich bei 25 °C je 20 mg oder 750 mg des auf reproduzierbare Korngröße verriebenen Katalysators eingekippt und der Druck an Quecksilber-Manometern verfolgt. Die Gefäße waren mit Salpetersäure gereinigt und zeigten eine sehr geringe Eigenkatalyse, die berücksichtigt wurde. Bei den großen Katalysator-Einwaagen wurde der entwickelte Wasserstoff in entnommenen Proben gasanalytisch bestimmt und abgezogen.

Katalysatoren: *AlSb* wurde durch Zusammenschmelzen der Komponenten in graphitierten Quarzschiffchen hergestellt und dabei mit Zusätzen von *Se* oder *Ge* nach *n*, von *Zn*, *Sn*, *Mg* nach *p* dotiert oder im *p*-leitenden Ursprungszustand verwendet. Die spezifischen Leitfähigkeiten lagen in der Größenordnung von $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Ergebnisse

1. Der Zerfall ist anfangs an den *n*-Leitern $25 \div 50\%$ rascher als an den *p*-Leitern (20 mg zersetzten in unseren Versuchen etwa $10^{-2}\%$ in den ersten 10 Stunden).

2. Die Geschwindigkeit bleibt bei den *n*-Leitern über 90% der Reaktion konstant, ist also von nullter Ordnung.

3. An den *p*-Leitern sinkt die Geschwindigkeit mit einer Halbwertszeit von einigen Stunden nach erster Ordnung ab und wird Null, wenn erst ein ganz geringer Prozentsatz des Perhydrols zerfallen ist.

4. Da dies offenbar auf die erwähnte Zerstörung des Katalysators zurückzuführen ist, wurden nunmehr 750 mg eingesetzt. Auch jetzt bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit von nullter Ordnung bei den *n*-Leitern (vollständige Zersetzung nach 3 Stunden) und von erster

Ordnung bei den *p*-Leitern. Die Halbwertszeit beträgt jetzt um 90 min, und die Reaktion hört erst bei Aufbrauch des Perhydrols asymptotisch auf.

Diskussion

Schon die etwas höhere Wirksamkeit der *n*-Leiter legt nahe, daß auch hier die katalytische Aktivierung des Hydroperoxyds in einem Elektronenübergang vom Katalysator auf das Substrat besteht. Die nullte Reaktionsordnung aber im Vergleich zu der ersten Ordnung am *p*-Leiter zeigt weiterhin, daß auch schon die der Aktivierung vorausgehende Chemisorption am *n*-Leiter zur Sättigung führt und am *p*-Leiter schwach ist, also ebenfalls mit einem solchen Elektronenübergang zusammenhängt. Es ist besonders bezeichnend, daß diese kinetisch zu fordernde Deckschicht den *n*-Leiter auch vor dem Angriff des Wassers einigermaßen schützt: Dieser zeigt fast konstante Aktivität und geringere Wasserstoffentwicklung, während der *p*-Leiter in kleinen Mengen einen starken Abfall der katalytischen Aktivität schon lange vor dem Abfall der Hydroperoxydkonzentration und in großen Mengen auch eine höhere Wasserstoffentwicklung zeigt. Bei erster Ordnung ist nämlich die Oberfläche nur zum Teil bedeckt.

Anhang: Belichtungsversuche: Bei Bestrahlung der Reaktionsgefäße mit sichtbarem Licht wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit an den *p*-Leitern um 20% zunahm, an den *n*-Leitern aber im Durchschnitt um ebensoviel abnahm. Dieses Verhalten ist entgegengesetzt dem früher² bei der Autooxydation des Germaniums unter Wasser beobachteten. Eine Deutung soll daher vorläufig nicht gegeben werden.

G.-M. SCHWAB und G. GREGER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität München

Kurze Mitteilung

Die dielektrischen Suszeptibilitäten der normal-flüssigen und der kristallin-flüssigen Phasen zweier Azobenzolderivate

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 3. 10. 57)

Mittels der in einer früheren Arbeit¹ beschriebenen Apparatur haben wir die Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ_{is} der normalflüssigen Phase und die Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_1 (parallel zur Symmetrieachse der Schicht) und ϵ_2 (senkrecht dazu) einer magnetisch homogen geordneten Schicht der kristallin-flüssigen (nematischen) Phase von 4,4'-Di-*n*-hexoxy- und -*n*-heptoxy-azobenzol bei einer Frequenz von 650 kHz gemessen. Abb. 1 bringt die Ergebnisse. Die Klärpunkte (Umwandlungspunkte zwischen kristallin-flüssiger und normalflüssiger Phase) der beiden Substanzen liegen bei 114,0 und 109,8 °C.

Aus den DK-Werten ϵ_{is} der normalflüssigen Phase kann man die molekularen elektrischen Dipolmomente nach der ONSAGERSchen Beziehung berechnen (Tab. 1). Die Tabelle enthält außerdem zum Vergleich noch die von uns an verdünnten Lösungen in Benzol gemessenen μ -Werte. Die gute Übereinstimmung beweist, daß in der isotrop-flüssigen Phase keinerlei spezifische Assoziationen auftreten.

Tabelle 1. *Dipolmomente μ in Debye-Einheiten*

Substanz	μ aus ϵ_{is}	μ aus verd. Lösung
-hexoxy-	1,87	1,88
-heptoxy-	1,85	1,85

Die Verschiebungspolarisation ($P_E + P_A$) wurde in beiden Fällen als Summe der tabellierten Atomrefraktionen zuzüglich 10% für die Atompolarisation berechnet.

¹ W. MAIER, G. BARTH und H. E. WIEHL, Z. Elektrochemie, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58 (1954) 674.

Wir betrachten nun die molaren Suszeptibilitäten σ , die sich aus den DK-Werten nach $\sigma = (\epsilon - 1) \cdot M / 4\pi\rho$ berechnen: Für die Suszeptibilität σ_{is} der normalflüssigen Phase erhält man bei der Heptoxy-Verbindung einen um $\delta\sigma = 2,65 \text{ cm}^3$ höheren Wert wie bei der Hexoxy-Verbindung. Da beide Moleküle praktisch dasselbe Dipolmoment

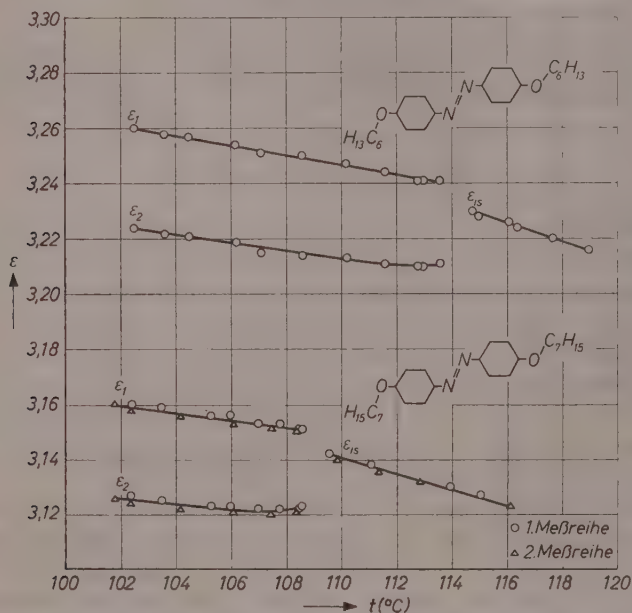


Abb. 1. Dielektrizitätskonstanten der beiden flüssigen Phasen von 4,4'-Di-n-hexoxyazobenzol und von 4,4'-Di-n-heptoxyazobenzol

besitzen, dürfte $\delta\sigma$ im wesentlichen auf den Zuwachs $\delta\bar{a}$ zurückzuführen sein, den die mittlere Polarisierbarkeit des Hexoxy-Moleküls durch die beiden neu hinzukommenden CH_2 -Gruppen erfährt. Wir berechnen $\delta\bar{a}$ aus den σ_{is} -Werten unter Benutzung der ONSAGERSchen Beziehung

$$\sigma = N_L \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{1}{1 - f \cdot \bar{a}} \left(\bar{a} + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 - f \cdot \bar{a}} \right) \quad (1)$$

mit dem Rückwirkungsfeldfaktor

$$f = \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1} \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\rho}{M}$$

und erhalten $\delta \bar{\alpha} = 40 \text{ cm}^3$, also 20 cm^3 pro CH_2 -Gruppe. Nach Literaturangaben² liefert eine CH_2 -Gruppe zur optischen Polarisierbarkeit einen Beitrag von 18 cm^3 . Rechnet man hierzu 10% für die Atompolarisation, so ergibt sich derselbe Wert, wie wir ihn aus $\delta \sigma$ erhalten haben.

Weiterhin zeigt sich, daß auch die Hauptsuszeptibilitäten σ_1 und σ_2 der Heptoxy-Verbindung sich um denselben Betrag von $2,65 \text{ cm}^3$ von denen der Hexoxy-Verbindung unterscheiden wie die Suszeptibilitäten der normal-flüssigen Phasen. Dies erscheint zunächst merkwürdig, weil der Polarisierbarkeitsbeitrag von $-\text{CH}_2-$ stark anisotrop ist. Wie eine einfache Rechnung aber zeigt, erklärt sich dieser Befund ohne weiteres aus dem Winkel (etwa 51°), den die neu hinzukommende C-C-Bindung mit der Moleküllängsachse einschließt, und aus der Existenz verschiedener rotationsisomerer Formen der Alkylketten (auch in der kristallin-flüssigen Phase³).

Wir haben weiterhin auf der Grundlage der ONSAGERSchen Theorie die Hauptsuszeptibilitäten σ_1 und σ_2 einer homogen geordneten kristallin-flüssigen Schicht berechnet und folgende Beziehungen erhalten⁴:

$$\sigma_1 = \sigma_1^{(x)} + \sigma_1^{(n)} = N_L h F \left\{ \left\langle \alpha - \frac{2}{3} A \alpha \cdot S \right\rangle + F \frac{\mu^2}{3 k T} \left\{ 1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right\} \right\} \quad (2)$$

$$\sigma_2 = \sigma_2^{(x)} + \sigma_2^{(n)} = N_L h F \left\{ \left\langle \bar{\alpha} - \frac{1}{3} A \alpha \cdot S \right\rangle + F \frac{\mu^2}{3 k T} \left\{ 1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right\} \right\} \quad (3)$$

Hierin sind h (Höhlungsfeldfaktor), f (Rückwirkungsfeldfaktor) und $F = 1/(1 - f\bar{\alpha})$ die bekannten Größen der für ein isotropes Medium und annähernd kugelförmige Moleküle entwickelten ONSAGERSchen Theorie, die sich hier mit einiger Vorsicht noch anwenden läßt; $N_L = 6,02 \cdot 10^{23}$; $A\alpha =$ Differenz der molekularen Hauptpolarisierbarkeiten α_l und α_q (die beiden Querpolarisierbarkeiten werden als einander gleich $[\alpha_q]$ angesehen); $S =$ molekularer Ordnungsgrad; $\beta =$ Winkel zwischen Dipolmoment und Moleküllängsachse.

Mit den Dichtewerten ρ nach LINSERT⁵ (bzw. nach eigenen Messungen), dem durch ultrarotspektroskopische Untersuchungen³ bestimmten

² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 1 (3. Teil) (1951) 513.

³ W. MAIER und G. ENGLERT, Z. physik. Chemie Neue Folge 12 (1957) 123.

⁴ W. MAIER und G. MEIER, erscheint demnächst.

⁵ F. LINSERT, Diplomarbeit, Halle/S., 1945.

Ordnungsgrad S^* , den Dipolmomentwerten der Tab. 1, dem aus dem Kalottenmodell entnommenen Winkel $\beta = 79^\circ$ und den in Tab. 2 angegebenen $\bar{\alpha}$ -Werten (entsprechend den bei der μ -Bestimmung benutzten $[P_E + P_A]$ -Werten) kann man $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_q$ und damit auch α_l und α_q aus $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ berechnen (siehe Tab. 2).

Tabelle 2

Substanz	Temp.	$\bar{\alpha} \cdot 10^{25}$	$\alpha_l \cdot 10^{25}$	$\alpha_q \cdot 10^{25}$	$\sigma_1^{(\alpha)}$	$\sigma_1^{(\mu)}$	$\sigma_2^{(\alpha)}$	$\sigma_2^{(\mu)}$
-hexoxy-	102,5	484	739,7	356,7	63,2	10,4	38,2	34,5
	112,5	484	739,7	356,7	58,3	14,4	40,3	31,2
-heptoxy-	102,0	524	774,3	398,3	65,8	10,3	41,8	33,2
	108,5	524	774,3	398,3	61,3	14,1	43,8	30,5

Tab. 2 bringt außerdem noch die gemäß (2) und (3) berechnete Aufteilung der beiden Suszeptibilitäten σ_1 und σ_2 in den von der Polarisierbarkeit α und den von der Orientierung des permanenten Moments μ herrührenden Anteil. Diese Zahlen geben eine quantitative Präzisierung der von uns schon früher⁶ in nur qualitativer Form gegebenen Deutung der dielektrischen Anisotropie derartiger nematischer Phasen. Man sieht, daß die DK ϵ_1 hauptsächlich durch die große Hauptpolarisierbarkeit α_l und nur zu etwa $1/7$ durch Orientierungspolarisation bestimmt ist, während ϵ_2 einen wesentlich größeren Orientierungsanteil und einen etwa gleich großen Polarisierbarkeitsanteil enthält.

Eine ausführliche Veröffentlichung ist in Vorbereitung. Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Freiburg ausgeführt, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. W. GENTNER, wir für Überlassung der apparativen Hilfsmittel sehr zu danken haben. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Untersuchungen ganz wesentlich gefördert hat, und Herrn Dozent Dr. W. LÜTTKE vom Physikalisch-Chemischen Institut, Freiburg, für freundliche Hilfe bei der Herstellung der Substanzen.

W. MAIER und G. MEIER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg/Br.

* S ist nur für die Hexoxy-Verbindung gemessen worden³. Wir nehmen für die Heptoxy-Verbindung dieselben Werte an, natürlich mit Verschiebung der Temperaturskala um die Differenz der beiden Klärpunktstemperaturen.

⁶ W. MAIER, Z. Naturforsch. 2a (1947) 457.

Kurze Mitteilung

Über ein Temperaturmaximum der Geschwindigkeit bei der Addition von HCl an Propylen und Äthylen

(Eingegangen am 25. 10. 57)

Bei einigen katalytischen Reaktionen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur nicht, wie man dies nach der ARRHENIUSschen Gleichung erwarten sollte, ebenfalls monoton an, sondern fällt nach Durchlaufen eines Maximalwertes wieder ab. Zu den bekanntesten Fällen gehört die Hydrierung von Olefinen. Bei der Äthylenhydrierung konnte G.-M. SCHWAB¹ das bei etwa 200°C auftretende Maximum der Geschwindigkeit folgendermaßen erklären: Mit steigender Temperatur wird zwar die Umsetzung in der chemisorbierten Schicht immer rascher, aber gleichzeitig sinkt die Anzahl der chemisorbierten Molekeln. Bei der Temperatur des Maximums überholt sozusagen der zweite Einfluß den ersten.

Nach G. H. TWIGG² soll die Hydrierung über einen halbhydrierten Zwischenzustand Katalysator- C_2H_5 verlaufen, der entweder (mit einem chemisorbierten H) in Äthan oder (unter Abgabe eines H) wieder in Äthylen übergehen kann. Die zweite Teilreaktion soll einen größeren Temperaturkoeffizienten haben und bei der Temperatur des Maximums die erste überholen.

Nach unseren Beobachtungen tritt ein ähnliches Maximum auch bei der Addition von HCl an Propylen (wobei ausschließlich iso-Propylchlorid entsteht) und an Äthylen mit Erdalkalichloriden als Katalysatoren auf, und hier ergibt sich eine dritte Deutungsmöglichkeit. Das Maximum läßt sich direkt aus der Kinetik ableiten. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist, wie später anderswo ausgeführt werden soll:

$$v = k_1 p_{HCl} p_{en} - k_2 p_{an}. \quad (1)$$

¹ G.-M. SCHWAB, Z. physik. Chem. Abt. A 171 (1934) 421.

² G. H. TWIGG, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 152.

Die p sind die Partialdrucke (in Torr) von HCl , Olefin (en) und Alkylchlorid (an), die k die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarschritte der HCl -Anlagerung bzw. -abspaltung. Für sie gilt:

$$k_i = A_i e^{-\frac{q_i}{RT}} \quad (2)$$

(A = Häufigkeitsfaktor, q = Aktivierungsenergie). Mit unsrem $CaCl_2$ -Katalysator findet man:

$$k_1 = 0,49 e^{-\frac{6600}{RT}} (\text{Torr. min})^{-1} \text{ und } k_2 = 7,9 \cdot 10^7 e^{-\frac{18250}{RT}} \text{ min}^{-1}. \quad (3)$$

Die Temperatur des Maximums ergibt sich, wenn man Gl. (1) nach Einsetzen von (2) nach der Temperatur differenziert:

$$\frac{dv}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left(A_1 q_1 p_{HCl} p_{en} e^{-\frac{q_1}{RT}} - A_2 q_2 p_{an} e^{-\frac{q_2}{RT}} \right), \quad (4)$$

die Ableitung gleich Null setzt und die erhaltene Gleichung nach $T = T_{\max}$ auflöst:

$$T_{\max} = \frac{q_2 - q_1}{R \ln \frac{A_2 q_2 p_{an}}{A_1 q_1 p_{HCl} p_{en}}}. \quad (5)$$

Hier ist nun wesentlich, daß die Temperatur des Maximums nicht nur von den jeweiligen Häufigkeitsfaktoren und Aktivierungsenergien bestimmt wird, sondern auch von den Partialdrucken der Reaktionspartner. Halten wir p_{HCl} und p_{en} fest, etwa entsprechend unsren Experimenten bei je 100 Torr, so ist sie allein noch von p_{an} abhängig. Gl. (5) liefert nun solange positive Werte für T_{\max} , als

$$A_2 q_2 p_{an} > A_1 q_1 p_{HCl} p_{en}. \quad (6)$$

Für

$$A_2 q_2 p_{an} = A_1 q_1 p_{HCl} p_{en} \quad (7)$$

wird $T_{\max} = \infty$, und für

$$A_2 q_2 p_{an} < A_1 q_1 p_{HCl} p_{en} \quad (8)$$

würde man negative Werte für T_{\max} finden. Auf letzteres soll weiter unten noch eingegangen werden.

Zunächst ist zu sehen, daß nur dann mit einem Maximum der Geschwindigkeit zu rechnen ist, wenn p_{an} so groß geworden ist, daß die Bedingung (6) erfüllt ist. Die Frage lautet also, ob solche Verhältnisse experimentell vorgelegen haben. In der Tat gibt es bei statischen

Apparaturen, wenigstens bei den heute gebräuchlichen, gar keine Möglichkeit, die wirkliche Anfangsneigung der Umsatz-Zeit-Kurve zu ermitteln. Meist geht man ja so vor, daß man erst das Reaktionsgemisch in das Reaktionsgefäß einläßt und dann den Katalysator anheizt. Bis dieser die Reaktionstemperatur angenommen hat und die eigentliche Messung begonnen werden kann, vergehen immer einige Minuten (hier je nach der Temperatur 10 bis 20), in denen die Bildung von Reaktionsprodukt nicht zu vermeiden ist. Bei je 100 Torr Anfangsdruck von Propylen und HCl betrug die Druckabnahme bei $150^\circ C$ bis zu 2 Torr/min, so daß mit erheblichen Mengen an Propylchlorid zu rechnen ist.

Nun ändert sich der Logarithmus im Nenner von Gl. (5) zwar so lange erheblich, als p_{an} noch sehr klein ist, jedoch nicht mehr stark, wenn p_{an} sagen wir etwa den Wert 10 Torr erreicht hat. Eine genaue Kenntnis von p_{an} ist also hier zur Abschätzung von T_{max} gar nicht erforderlich. Für $p_{an} = 3$ Torr ist $T_{max} = 225^\circ C$, für $p_{an} = 10$ bzw. 15 Torr ist $T_{max} = 178$ bzw. $164^\circ C$. Experimentell wurde das Maximum bei $155^\circ C$ gefunden. Dies würde einer Propylchloridmenge von etwas über 15 Torr entsprechen, und damit kann mit größter Wahrscheinlichkeit gerechnet werden.

An den andern Katalysatoren ($SrCl_2$, $BaCl_2$, $CaSO_4$) liegen die A - und q -Werte so, daß auch bei 10 Torr Propylchlorid $T_{max} < 200^\circ C$ ist. Das experimentell zugängliche Temperaturgebiet, in dem hier kein Maximum auftritt, liegt aber weit unter $200^\circ C$. Für die Synthese von Äthylchlorid an $CaSO_4$ dagegen ergeben Rechnung und Experiment wieder ein Maximum bei etwa $240^\circ C$.

Nach den hier entwickelten Vorstellungen ist bei exothermen Reaktionen prinzipiell mit einem Temperaturmaximum der Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen, da bei diesen $q_1 < q_2$ und zufolge der Theta-Beziehung³ in der Regel auch $A_1 < A_2$ ist. Ob jedoch das Maximum der experimentellen Beobachtung zugänglich ist, dies hängt von den jeweiligen Zahlenwerten der A_i und q_i und damit auch von der Lage des Gleichgewichtes ab. Auch bei Reaktionen zwischen Gasen und Festkörpern können Maxima auftreten, wie TH. SKULIKIDIS⁴ neuerdings bei der Reaktion $2KBr + Cl_2 \xrightarrow{(trocken)} 2KCl + Br_2$ feststellen konnte.

³ G.-M. SCHWAB, H. NOLLER, J. BLOCK, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. SCHWAB, Bd. V, 202, Wien 1957.

⁴ TH. SKULIKIDIS, noch nicht veröffentlicht.

Es ist noch zu zeigen, daß es sich dabei tatsächlich um ein Maximum handelt. Dazu muß — immer für den Fall, daß Ungleichung (6) gilt — die Klammer in Gl. (4) für kleine T -Werte stets positiv, von einem bestimmten T -Wert an jedoch immer negativ sein. Schreibt man diese Klammer folgendermaßen:

$$\left(A_1 q_1 p_{HCl} p_{en} e^{\frac{q_2 - q_1}{RT}} - A_2 q_2 p_{an} \right) e^{-\frac{q_2}{RT}}, \quad (9)$$

so sieht man, daß ihr Vorzeichen vom Wert von $e^{\frac{q_2 - q_1}{RT}}$ abhängt. Da $q_2 > q_1$, so gilt:

$$\lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{q_2 - q_1}{RT}} = \infty \quad \text{und} \quad \lim_{T \rightarrow \infty} e^{\frac{q_2 - q_1}{RT}} = 1.$$

Bei allen positiven T -Werten fällt die obige Exponentialfunktion monoton, und damit auch der Klammerausdruck in (9). Die erste Abgeleitete ist demnach bei genügend kleinen T -Werten immer positiv (da die obige Exponentialfunktion jeden beliebigen Wert übersteigen kann) und durchläuft bei T_{\max} die Abszisse fallend, eine hinreichende Bedingung für das Vorhandensein eines Maximums.

Was nun die negativen Werte für T_{\max} im Falle der Bedingung (8) betrifft, so lassen sich etwa folgende „Erklärungen“ diskutieren:

1. Die eben angestellte Überlegung zeigt, daß die erste Abgeleitete hier bei allen positiven T -Werten positiv ist, daß die Geschwindigkeit also mit der Temperatur immer ansteigt. Ein Maximum tritt überhaupt nicht auf. Daß die mathematische Funktion (1) unter gewissen Bedingungen auch Extremwerte bei negativen Werten der unabhängig Veränderlichen hat, ist physikalisch ohne Bedeutung.

2. Man kann versuchen, auch einer negativen Temperatur einen physikalischen Sinn zu geben. Dazu ist zu bedenken, daß nach Gl. (1) die zu $T = \infty$ gehörende Geschwindigkeit v_{∞} wegen der Form der ARRHENIUSschen Gl. (2) noch einen endlichen Wert hat. Sollte es nun irgendwie möglich sein, eine Geschwindigkeit $v > v_{\infty}$ zu beobachten, so müßte man dieser — wenigstens nach dem hier angewandten Formalismus — einen negativen T -Wert zuschreiben, so daß unter Umständen auch negative T -Werte einen physikalischen Sinn bekommen können.

Diese Folgerung ist analog zu einer Veröffentlichung von P. GRASSMANN⁵, wonach negative Temperaturen dann möglich sind, wenn die

⁵ P. GRASSMANN, Physik. Bl. Heft 9 (1957) 391.

Energie E eines Systems bei $T = \infty$ nicht ebenfalls unendlich geworden ist und Zustände denkbar und in günstigen Fällen auch realisierbar sind, für die $E > E_0$ ist. Was dort für die Energie gilt, kann man hier auf die Geschwindigkeit anwenden.

Herrn Professor Dr. G.-M. SCHWAB möchten wir für seine Hilfe bei dieser Arbeit herzlich danken, ebenso der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Geräten und die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (H. N.), der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen für die Überlassung des Propylens.

HEINRICH NOLLER und HERBERT WOLFF

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Buchbesprechungen

Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Von E. v. ANGERER und H. EBERT. 9., erweiterte Auflage (1954); 11., durchgesehene Auflage (1957). Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. Flexibler Leinenband, Dünndruckpapier. Preis 14,80 DM.

Ein Buch wie das von ANGERER-EBERT bedarf keiner Empfehlung mehr. Die kurze Zeit nach Erscheinen der 8. Auflage herausgegebene 9. ist der beste Beweis dafür, daß eine solche Zusammenstellung von Werkstattkniffen und experimentellen Kunstgriffen heute mehr denn je geschätzt wird.

In der neunten Auflage ist der erstmalig eingefügte Abschnitt „Akustik“ bemerkenswert. Beibehalten wurde die Stoffeinteilung nach den Gruppen „Werkstoffe“, „Herstellung von allgemeinem Zubehör“ und „Herstellung von Zubehör für Sondergebiete“ sowie die Bearbeitung der einzelnen Abschnitte durch namhafte Fachleute. Sie bürgt dafür, daß nur Erprobtes mitgeteilt wird.

Die inzwischen erschienene elfte Auflage wurde durchgesehen; an der bewährten Anordnung der Kapitel ist nichts geändert worden. Im Anhang wurde neben den Abschnitten über Sicherheitsmaßnahmen im Labor und DIN-Laboratoriumsgerät ein Nachtrag zum Abschnitt Hochdrucktechnik untergebracht, in dem Einzelheiten über Ventile bei Hochdruckapparaturen mitgeteilt werden.

Spähn

Solid State Physies. Advances in Research and Applications. Herausgegeben von F. SEITZ und D. TURNBULL, Bd. II. Academic Press, New York 1956. 470 S., Preis 42,— DM.

Wenn auch die Auswahl der in diesem großzügig angelegten Werk erscheinenden Beiträge sich nach den speziellen Bedürfnissen der Festkörperphysik richtet, so sind doch viele dieser Beiträge von allgemeiner Bedeutung für die physikalische Chemie. Dies gilt insbesondere für den vorliegenden zweiten Band, der u. a. aktuelle Artikel über kernmagnetische Resonanz, Neutronenbeugung und die Theorie der spezifischen Wärme von Festkörpern enthält.

Der Beitrag von G. E. PAKE über die kernmagnetische Resonanz gibt eine theoretisch wohlfundierte Darstellung der Grundphänomene unter Berücksichtigung der verschiedenen Wechselwirkungs- und Relaxationseffekte, der diamagnetischen Abschirmung usw. Die wichtigsten experimentellen Anordnungen sind in ihren wesentlichen Zügen geschildert und die im Laufe der letzten Jahre durch die Erhöhung des Auflösungsvermögens erzielten Fortschritte an typischen Beispielen überzeugend demonstriert, wobei die Behandlung durchaus nicht auf Festkörper beschränkt ist.

Der anschließende Beitrag von W. D. KNIGHT behandelt die speziellen Probleme der kernmagnetischen Resonanz in Metallen, wo sich aus der Verschiebung der Resonanzlinien gegenüber nichtmetallischen Verbindungen wesentliche Aufschlüsse über die Elektronenstruktur ergeben.

Die moderne Technik der Neutronenbeugung ist von C. G. SHULL und E. O. WOLLAN behandelt worden. Da bei nichtmagnetischen Systemen die Neutronen nur mit den Atomkernen in Wechselwirkung treten und diese Wechselwirkung für leichte und schwere Atome von der gleichen Größenordnung ist, eignet sich die Methode besonders zur Untersuchung solcher Systeme, in welchen leichte und schwere Atome nebeneinander auftreten. Die so erhaltenen wichtigen Kenntnisse über die Lokalisierung von Wasserstoffatomen werden an den Beispielen fester Hydride und Ammoniumverbindungen sowie des Eises betrachtet. Bei magnetischen Stoffen gibt die Wechselwirkung des Neutronenspins mit den magnetischen Momenten der Atome weitere Informationen, die an den Beispielen verschiedener ferromagnetischer, antiferromagnetischer und ferri-magnetischer Verbindungen diskutiert werden.

J. DE LAUNEY gibt in seinem Beitrag eine weitreichende Theorie der spezifischen Wärme von Festkörpern unter Berücksichtigung des tatsächlichen Frequenzspektrums der Kristalle im Anschluß an das Born-von KÁRMÁNSche Modell. Etwas spezieller, aber von aktuellem Interesse, ist der ausführliche Beitrag von F. SEITZ und J. S. KOEHLER über Gitterveränderungen unter der Wirkung energiereicher Korpuskularstrahlung.

Der Inhalt des vorliegenden Bandes zeigt, daß die in diesem Werk behandelten Gebiete nicht nur von speziellem Interesse für den Kreis der Festkörperphysiker sind, sondern daß auch der allgemein interessierte Physikochemiker darin wertvolle Informationen und Anregungen findet.

Th. Förster

Handbuch der Sonderstahlkunde. Von EDUARD HOUDREMONT. Dritte verbesserte Auflage unter Mitarbeit von HANS-JOACHIM WIESTER. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956. 1538 Seiten mit 1297 Abb., 294 Zahlentafeln. Ganzleinen 220,— DM.

Wer auf dem Gebiet der Sonderstähle arbeitet, sei es als Stahlerzeuger, sei es als Stahlverbraucher, sei es als Forscher, wird auf die Herausgabe des nunmehr in der dritten Auflage erscheinenden Standardwerkes sehnlich gewartet haben. HOUDREMONT teilt in ihm die Erfahrungen der Firma Krupp mit, insbesondere auch die Kriegserfahrungen mit Sparstoffstählen. Er hat damit der Firma Krupp ein würdiges Ehrenmal geschaffen. Ein besonderer Dank gebührt dem Verfasser dafür, daß er die Arbeit an diesem Werk unter den widrigsten äußeren Umständen begonnen hat.

Man spürt beim Lesen die souveräne Beherrschung des Stoffes durch den Verfasser. Bei gewissen Fragenkomplexen erhebt sich die Darstellung noch darüber hinaus, nämlich dort, wo Lieblingsgebiete des Verfassers behandelt werden. Hierzu gehören z. B. die Flockenbildung im Stahl, als deren Ursache er Wasserstoff nachweisen konnte, und ganz allgemein die verschiedenartigen Versprödungserscheinungen im Stahl.

Für die Stoffanordnung hat sich HOUDREMONT, wie auch in den früheren Auflagen, die Lehrbücher der anorganischen Chemie zum Vorbild genommen. Die Stähle werden nach ihren Legierungselementen geordnet behandelt. An geeigneten Stellen werden dann einzelne Stahlgruppen wie z. B. säure- und hitzebeständige Stähle oder Schnellarbeitsstähle zusammenfassend behandelt. Auch das entspricht in gewisser Weise dem Vorbild chemischer Lehrbücher.

Ferner enthält das Buch eingestreut an verschiedenen Stellen allgemeiner Betrachtungen aus dem Gebiet der theoretischen Metallkunde, die dem Leser einen Einblick in die Entwicklung auf diesem Gebiet geben soll. An diesen Stellen erhält das Buch einen lehrbuchartigen Charakter.

Die Stoffanordnung nach den Legierungselementen hat seine großen Vorzüge. Sie wird der Hauptaufgabe des Buches als einem Nachschlagewerk zweifellos am besten gerecht. Sie bedingt aber, daß die verwirrende Mannigfaltigkeit der Sonderstähle in aller Schärfe zum Ausdruck kommt und dem Anfänger, der den „Houdremont“ als Lehrbuch benutzen möchte, das Eindringen in dieses Gebiet nicht erleichtert.

Es ist auch eine andere Einteilung des Stoffes denkbar, die ich die metallkundliche nennen möchte, nämlich in Legierungen des α -Eisens, in die des γ -Eisens und in die Legierungen mit Wärmebehandlungen, unter denen wiederum die martensitischen besonders hervorzuheben wären. Der Verfasser deutet diese Möglichkeit bereits an, die seinem Programm der Herausarbeitung systematischer Zusammenhänge am besten gerecht geworden wäre, dafür aber wieder andere Nachteile hätte. Er ist diesen Weg nicht gegangen, vielleicht weil das Schwergewicht des Vorhandenen zu groß war. Wir wollen uns des Vorhandenen freuen und dem Verfasser dafür danken.

Es sei noch erwähnt, daß das Buch verhältnismäßig frei von Fehlern ist, eine bei seinem Umfang beachtenswerte Leistung. Schließlich muß auch noch auf die ausgezeichnete, dem Inhalt würdige Ausstattung des Buches durch den Verlag Springer hingewiesen werden.

E. Scheil, Stuttgart

Les Moments Dipolaires. Von J. BARRIOL, Vorwort von E. BAUER. Gauthier-Villars, Paris 1957. VI, 186 Seiten. Preis 3000 fr.

Das Buch gibt eine knappe und elegante Darstellung des dielektrischen Verhaltens der Materie. In wohldurchdachtem Aufbau werden in 7 Abschnitten die unpolaren und die polaren Moleküle, die dielektrische Absorption, der Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Molekülstruktur, die Methoden zur Bestimmung von Dipol- und Quadrupolmomenten und das Verhalten von Kristallen behandelt.

Die experimentellen Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten kommen dabei etwas zu kurz. Es fehlen die Methode von GUGGENHEIM und SMITH zur Bestimmung von μ aus n_D und der DK , die heute wohl die empfehlenswerteste ist, die Berücksichtigung der nichtsphärischen Gestalt von Molekülen, die Beschreibung von Meßzellen für DK -Messungen, die Methoden zur Bestimmung des Dipolmomentes von Zwitterionen sowie von angeregten Molekülen und anderes. Dafür wird den infraroten Intensitätsmessungen erstaunlich viel Raum gewidmet, die doch nur Ableitungen von Bindungsmomenten liefern. Aber

diese Mängel wiegen leicht angesichts der Brillanz der theoretischen Darstellung. Namentlich das Kapitel über die Relaxation sowie die quantentheoretische Behandlung der Polarisierbarkeit und der Dispersion von unpolaren Molekülen und des Zusammenhanges zwischen Dipolmoment und Elektronenstruktur verdienen hervorgehoben zu werden. Die Fröhlich'sche Theorie ist gegenüber der Onsager'schen Theorie etwas ausführlicher behandelt, als den praktischen Bedürfnissen bei der Auswertung von Untersuchungen an Dipolflossigkeiten entspricht.

Bei den Quadrupolmomenten werden sowohl Moleküle (am Beispiel des *p*-Dichlorbenzols) als auch Atomkerne besprochen (einschließlich der Messung der Kernquadrupol-Resonanzabsorptionen).

Das letzte Kapitel führt bis zur Diskussion des ferroelektrischen Verhaltens von Kristallen. Es ist allerdings fraglich, ob die gegebene Mason'sche Deutung des ferroelektrischen Verhaltens von KH_2PO_4 und anderer wasserstoffbrückenbildender Verbindungen (allein durch die Lokalisierung der Lage des Protons) heute noch aufrecht erhalten werden kann.

Das Buch besitzt bedauerlicherweise kein Autoren- und kein Sachregister. Entsprechend dem relativ geringen Umfang ist die Literatur nur zu einem kleinen Teil, teilweise auch etwas willkürlich zitiert.

In den letzten Jahren ist besonders in der angelsächsischen Literatur eine Anzahl zum Teil sehr guter Bücher zum Thema dielektrisches Verhalten erschienen. In der Reihe dieser Bücher wird das vorliegende Buch vor allem im Hinblick auf seinen klaren Aufbau und die meisterhafte geschlossene theoretische Darstellung einen wichtigen Platz einnehmen. Es sollte in keiner physikalisch-chemischen Bibliothek fehlen und von niemanden übersehen werden, der sich mit dem dielektrischen Verhalten der Materie beschäftigt.

Ernst Lippert, Stuttgart

Atomkraft. Von Friedrich Münzinger. Eine Studie über die technischen und wirtschaftlichen Aussichten von Atomkraftwerken, Springer-Verlag, Berlin, 1. Aufl. 1955. Mit 61 Abb., 19 Zahlentafeln, VI, 94 Seiten, Gr.-8°, 10,50 DM.

Die Kapitel von einigem Gewicht in diesem Buch von insgesamt 94 Seiten sind in den Abschnitten zu finden, die 1. die vorhandenen Reaktoren beschreiben und zu klassifizieren versuchen und 2. die Wärmekraftmaschinen diskutieren, die in Verbindung mit Reaktoren verwandt werden können. Die übrigen Abschnitte sind Ergänzungen zu diesen.

Der Versuch, die große Mannigfaltigkeit der realisierten und möglichen Reaktoren in technischer Hinsicht zu ordnen, muß als verdienstvoll bezeichnet werden. Sie hilft dem Interessenten, bei irgendwelchen ihm vorgelegten Reaktorbeschreibungen Wesentliches vom weniger Wichtigen zu trennen. Damit ist dem Techniker zweifellos ein Zugang zu der Vielfalt der Möglichkeiten gegeben. Leider fehlt die übliche Bezeichnung der Reaktoren. Daß die physikalische Seite recht kurz wegliegt, braucht bei einem Buch, das sich ausdrücklich an Ingenieure, Energiewirtschaftler und Volkswirte wendet, nicht zu verwundern. Man muß aber daraus auch die Konsequenz ziehen und darf nicht erwarten, die Grundlagen für das Verständnis von Reaktoren vermittelt zu

bekommen. In dieser Richtung enthält das Buch erheblich weniger, als einem am Reaktorbau oder -betrieb verantwortlich tätigen Ingenieur zu wissen not tut.

In dem zweiten der genannten Abschnitte spiegelt sich die souveräne Haltung des erfahrenen Ingenieurs. Auf wenigen Seiten sind hier Eigenschaften und Konstruktionsmerkmale von Wärmekraftmaschinen im Anschluß an Reaktoren aufgezeigt. Der Fachmann wird sich daran freuen. Natürlich soll Theorie und Praxis der Wärmekraftmaschinen nicht gelehrt werden.

Der Autor hält augenscheinlich den metallgekühlten Reaktor für den technisch einzig interessanten. Verglichen dazu kommen andere Reaktortypen erheblich ungünstiger weg, trotzdem gerade wasser- oder gasgekühlte die z. Z. realisierbaren Leistungsreaktoren sind, und die Notwendigkeit besteht, daß sich die verschiedensten Kreise mit ihnen befassen.

Das Buch als ganzes nennt sich eine Studie. Es ist keineswegs ein Lehrbuch. Es erhebt daher an keiner Stelle Anspruch darauf, ein Thema in Vollständigkeit und konsequent abzuhandeln. Es will zu weiterem Studium und zur Kritik an dem Komplex „Reaktor“ anregen. Ein Literaturverzeichnis gibt Hinweise auf weiterführende Arbeiten über die behandelten Gebiete. Die inzwischen erschienene 2. Auflage ist wesentlich umfangreicher.

K. H. Höcker, Stuttgart

Elektronentheorie der Chemie. Von HERMANN MOHLER. J. D. Sauerländer's Verlag, Frankfurt/M. 1946. 192 Seiten m. 50 Abbildungen. Leinen, Preis 14, – DM.

In der vorliegenden Einführung in die „Elektronentheorie der Chemie“ behandelt H. MOHLER die Grundlagen der chemischen Bindung. In knapper Form werden die Ergebnisse der Atomphysik zusammengestellt. Die Darstellung folgt der historischen Entwicklung. Ausgehend von den Atommodellen von THOMSON, STARK und RUTHERFORD wird das BOHRsche Modell an Hand der Ergebnisse der Atom- und Röntgenspektren beschrieben. Es folgt eine kurze Erläuterung der wellenmechanischen Methode. — Anwendungen auf die organische Chemie umfassen etwa 30 Seiten. Das Buch schließt mit der Definition der Affinität und einem Ausblick auf die Thermodynamik. — Als Anregung für eine Neuauflage würde der Chemiker an einigen Stellen eine ausführlichere Ableitung des umfangreichen und daher komprimierten Stoffes, und der Physiker mitunter eine prägnantere Ausdrucksweise vorschlagen.

W. Luck, Ludwigshafen/Rhein

Diffusion in mehrphasigen eindimensionalen Systemen^{1,2}

Von

W. JOST und H. J. OEL

Herrn P. Günther zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8. 8. 57)

Die Diffusion in mehrphasigen unendlich ausgedehnten Systemen ohne Hemmung an der Phasengrenze ist von JOST und von WAGNER behandelt worden³.

Aus den Lösungen der Diffusionsgleichungen für zweiphasige unendliche Systeme lassen sich durch Anwendung der Spiegelungsmethode Lösungen für bestimmte endliche Systeme gewinnen.

Für zweiphasige Systeme mit einer Hemmung an der Phasengrenze können Lösungen angegeben werden, die sich ebenfalls mittels der Spiegelungsmethode auf endliche Systeme übertragen lassen.

Zusammenstellung der Bezeichnungen

C Anfangskonzentration	κ Nernstscher Verteilungskoeffizient
c Konzentration	l Phasenlänge
D Diffusionskoeffizient	t Zeitkoordinate
j Teilchenfluß	x Ortskoordinate
k Durchflußkoeffizient	

¹ Vorgetragen von W. JOST anlässlich der „Informal Faraday Society Discussion, 9th May, 1957, on Diffusion with Special Reference to High Polymers. Courtaulds Limited, Research Laboratory, Maidenhead England“.

² Gemeint sind Systeme, bei denen die Konzentration nur von der einen kartesischen Koordinate x abhängt. Der Querschnitt eines Systems senkrecht zu x soll einen beliebigen aber für alle x konstanten Wert haben.

³ W. JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden und Leipzig 1937; W. JOST, Z. Physik **127** (1950) 163; W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases. New York 1952; J. CRANK, The Mathematics of Diffusion. Oxford 1956; W. JOST, Diffusion, Darmstadt 1957.

An den im chemischen Gleichgewicht befindlichen Systemen SO_2/n -Heptan und H_2SO_4 /Phenol haben TUNG und DRICKAMER⁴ die Tracerdiffusion von indiziertem $S^{35}O_2$ und von $H_2S^{35}O_4$ gemessen. Diese Messungen ergaben, daß die Phasengrenze in beiden Fällen einen erheblichen Diffusionswiderstand darstellt.

Ein analoger Effekt läßt sich mit der in Abb. 1 dargestellten Versuchsanordnung an einem nicht im Gleichgewicht befindlichen System nachweisen. Die Diffusion von Brom durch die Wasserschicht

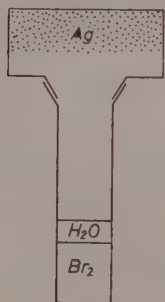


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der stationären Diffusion von Brom in Wasser

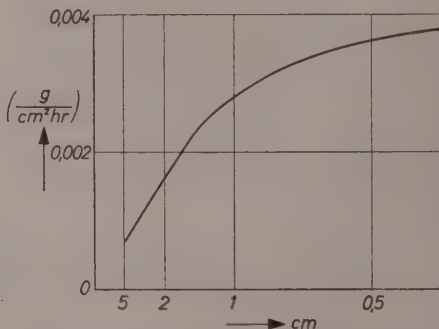


Abb. 2. Bromdiffusion für Wasserschichten verschiedener Dicke

wird im stationären Zustand durch Auswägen der Gewichtszunahme des Silbers bestimmt. (Eine ausführliche Beschreibung dieser Messungen und ähnlicher Experimente wird an anderer Stelle von SRINIVASAN gegeben werden.) Das Ergebnis ist in Abb. 2 dargestellt. Nach oben ist der Strom und nach rechts im reziproken Maßstab die Höhe der Wasserschicht aufgetragen. Wenn die Diffusion in der Masse der Wasserphase geschwindigkeitsbestimmend ist, so sollte im stationären Fall der Strom des durchdiffundierenden Broms der reziproken Höhe proportional sein. Einen entsprechenden linearen Verlauf zeigt aber nur der linke Teil der Kurve für große Dicken der Wasserschicht. Rechts dagegen nähert sich die Kurve für immer dünnere Schichten asymptotisch einem konstanten Wert. Es wird dann also eine andere Hemmung geschwindigkeitsbestimmend.

⁴ L. H. TUNG, H. G. DRICKAMER, J. chem. Physics **20** (1952) 6 und 10.

Diffusion in einem unendlichen Zweiphasensystem

Das einfachste Mehrphasensystem ist ein zweiphasiges nach beiden Seiten unendliches System, dessen beide Phasen I und II bei $x = 0$ aneinander stoßen. Wenn die Konzentration des diffundierenden Stoffes zu Anfang in jeder der beiden Phasen einen konstanten Wert hat, so lautet die mathematische Problemstellung für ein solches System ohne Hemmung an der Phasengrenze

$$\frac{\partial c_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 c_I}{\partial x^2} \quad \text{für } x \leq 0; \quad \frac{\partial c_{II}}{\partial t} = D_{II} \frac{\partial^2 c_{II}}{\partial x^2} \quad \text{für } x \geq 0.$$

$$\text{Randbedingung für } x = 0: \quad D_I \frac{\partial c_I}{\partial x} = D_{II} \frac{\partial c_{II}}{\partial x} \quad \text{und} \quad c_I : c_{II} = \kappa.$$

$$\text{Randbedingung für } x = \infty \quad \frac{\partial c_I}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = -\infty;$$

$$\frac{\partial c_{II}}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = +\infty.$$

$$\text{Anfangsbedingung für } t = 0: \quad c_I(x, 0) = C_I \quad \text{für } x \leq 0 \\ \text{und} \quad c_{II}(x, 0) = C_{II} \quad \text{für } x \geq 0$$

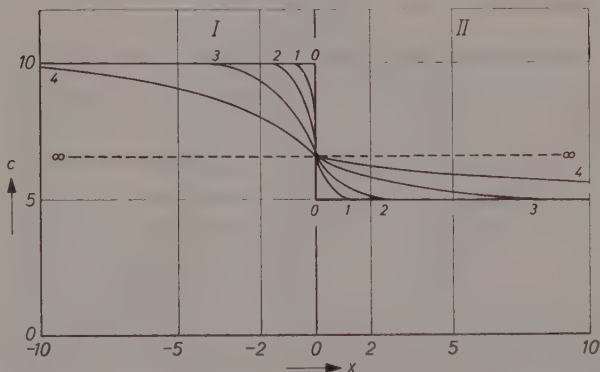


Abb. 3. Diffusion in einem unendlichen System aus zwei Phasen, $D_I = 10^{-6}$, $D_{II} = 4 \cdot 10^{-6}$; $\kappa = 1$. Es gilt Kurve 0 für $t = 0$, 1 für $t = 10^4$, 2 für $t = 10^5$, 3 für 10^6 , 4 für $t = 10^7$ und ∞ für $t = \infty$. (Für D in cm^2/sec ist t in Sekunden angegeben und x in Zentimetern)

Der Ansatz $c = E + \text{erf } x/2 \sqrt{Dt}$ liefert die gewünschte Lösung. Die Konstanten E und F werden aus den Anfangs- und Randbedingungen bestimmt. Dann lautet die Lösung für die Phase I:

$$c_I = \frac{C_{II} + C_I \sqrt{D_I/D_{II}}}{1/\kappa + \sqrt{D_I/D_{II}}} + \left(C_I - \frac{C_{II} + C_I \sqrt{D_I/D_{II}}}{1/\kappa + \sqrt{D_I/D_{II}}} \right) \text{erf } \frac{x}{2 \sqrt{D_I t}}$$

und entsprechend für die Phase II⁵.

⁵ Die Funktion erf ist definiert durch: $\text{erf } x \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$

Die Abb. 3 soll den Einfluß der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten, $D_{II}/D_I = 4$, in den beiden Phasen zeigen. Daher wurde der NERNSTSCHE Verteilungskoeffizient gleich 1 gesetzt. Dann ist auf die folgenden drei Punkte hinzuweisen:

a) Der Anstieg der Kurven zeigt für die Stelle $x = 0$ eine Unstetigkeit, und zwar münden die Kurven für die Phase I unter einem viermal so steilen Winkel ein wie die für die Phase II gemäß

$$D_I \frac{\partial c_I}{\partial x} = D_{II} \frac{\partial c_{II}}{\partial x}.$$

b) Infolge der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten reichen die Kurven doppelt (nämlich $\sqrt{D_{II}/D_I}$ mal) soweit in die rechte Phase hinein wie in die linke.

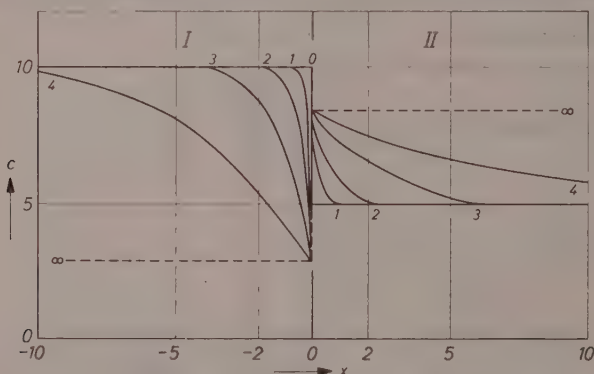


Abb. 4. Diffusion in einem unendlichen System aus zwei Phasen, $D_I = 10^{-6}$, $D_{II} = 4 \cdot 10^{-6}$; $\kappa = 1/3$. Die übrigen Angaben wie in Abb. 3

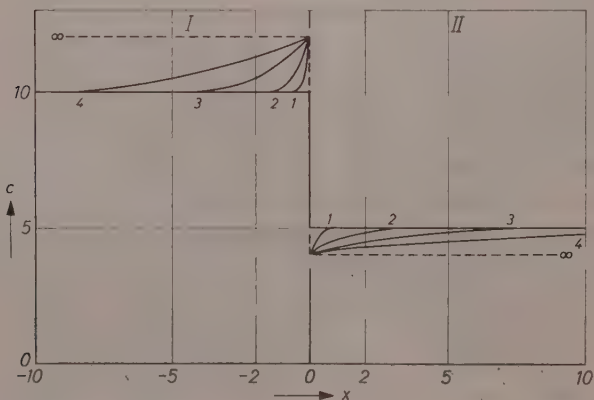


Abb. 5. Diffusion in einem endlichen System aus zwei Phasen $D_I = 10^{-6}$, $D_{II} = 4 \cdot 10^{-6}$; $\kappa = 3$. Die übrigen Angaben wie in Abb. 3

(Die Flächeninhalte unter den zusammengehörigen Kurven sind natürlich gleich.)

c) Mit dem Punkt b) hängt zusammen, daß die Endkonzentration für die Zeit unendlich nicht auf der Mitte zwischen den beiden Ausgangskonzentrationen liegt. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Differenz zwischen den Anfangskonzentrationen durch die Endkonzentrationen im Verhältnis $\sqrt{D_{II}} : \sqrt{D_I}$ geteilt wird.

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen den Einfluß der Verteilungskoeffizienten. Für die Diffusionskoeffizienten wurden die gleichen Werte wie in Abb. 3. gewählt und für die Anfangskonzentrationen ebenfalls. In Abb. 4 beträgt der Verteilungskoeffizient $1/3$; infolgedessen wird die Konzentration in der linken Phase, die anfänglich die größere war, so lange kleiner, bis schließlich die Konzentration in der rechten Phase dreimal so groß ist. (Dem entspricht das Auswaschen von organischen Stoffen aus Wasser mit einem organischen Lösungsmittel, in dem die Stoffe besser löslich sind.)

In Abb. 5 ist der Verteilungskoeffizient gleich 3; infolgedessen haben wir hier nur Diffusion „bergauf“, d. h. von der Phase mit der niederen zur Phase mit der höheren Konzentration.

Diffusion in einem endlichen Zweiphasensystem

Die mathematische Problemstellung ist die gleiche wie für das unendliche System, nur die Randbedingungen für $x = -\infty$ und $x = +\infty$ sind jetzt ins Endliche gerückt und lauten entsprechend

$$\frac{\partial c_I}{\partial x} = 0 \quad \text{für} \quad x = l_I; \quad \frac{\partial c_{II}}{\partial x} = 0 \quad \text{für} \quad x = l_{II}.$$

Mit Hilfe des Spiegelungsverfahrens lassen sich aus den angegebenen Lösungen für das unendliche System unter bestimmten Voraussetzungen Lösungen für das endliche System gewinnen. Die mathematische Begründung und Durchführung des Verfahrens ist wie folgt. Wenn $c = C_0 + f(x, t)$ eine Lösung der Diffusionsgleichungen ist, so ist auch $c = C_0 + f(-x, t)$ sowie $c = C_0 + f(x + a, t)$ eine Lösung, und jede Linearkombination stellt wieder eine Lösung dar, so daß dann die allgemeine Lösung lautet:

$$c = C_0 + f(x, t) + \sum A_n f(x + a_n, t) + \sum B_n f(-x + b_n, t), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Wegen $f(x, 0) = 0$ erfüllt dieser Ansatz die Anfangsbedingungen. Zur Erfüllung der Randbedingungen bei $x = l_I$ und $x = l_{II}$ müssen die Konstanten $A, B; a$ und b richtig gewählt werden. Mit den richtigen Werten der Konstanten lautet dann der ganze Ausdruck:

$$c = C_0 + f(x, t) + \sum -1^n [f(2nl - x, t) - f(2nl + x, t)].$$

Außerdem muß noch für $x = 0$ die Bedingung $D_I dc_I/dx = D_{II} dc_{II}/dx$ gelten. Sie ist nur erfüllt für $l_I/l_{II} = \sqrt{D_I/D_{II}}$, wie sich durch Einsetzen zeigen läßt. Diese letzte Bedingung braucht nicht beachtet zu werden, wenn eine einmalige Spiegelung an den äußeren Rändern genügt. Dann ändert sich für $x = 0$ gegenüber dem unendlichen System die Konzentration und deren Anstieg vernachlässigbar wenig.

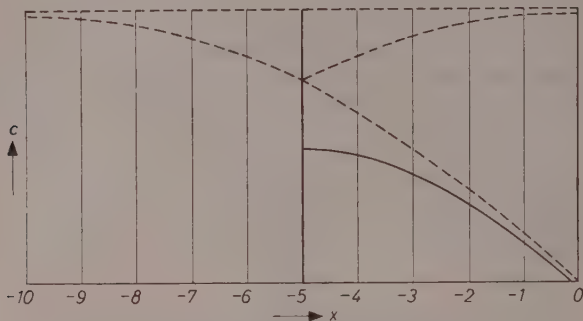


Abb. 6. Einfache Spiegelung

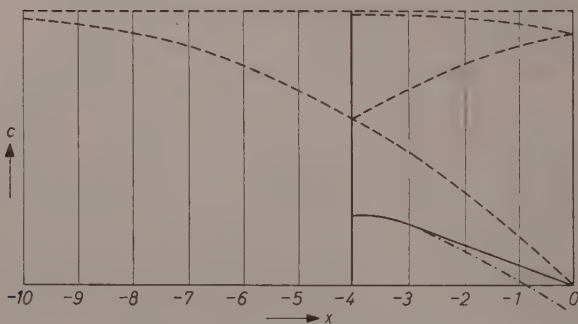


Abb. 7. Zweifache Spiegelung

Die Abb. 6 und 7 stellen das Verfahren anschaulich dar. Es ist jeweils nur eine Phase abgebildet.

Abb. 6 zeigt eine einmalige Spiegelung an der rechten Phasengrenze. Die gespiegelte Kurve wird von der Lösung für das unendliche System abgezogen, und so ergibt sich die Lösung für das endliche System. Sie ist brauchbar, solange dabei die Konzentration an der Stelle $x = 0$ nur wenig verändert wird. Wenn das nicht mehr der Fall ist, weil die Diffusion schon zu weit fortgeschritten ist, muß mehrmals gespiegelt werden, wie Abb. 7 zeigt. Die bei zweifacher Spiegelung erhaltene Kurve, wobei jetzt auch an der Stelle $x = 0$ gespiegelt und der Wert addiert wird, ergibt hier die brauchbare Näherung. Sie hat aber

für $x = 0$ einen von der ursprünglichen Kurve verschiedenen Anstieg. Infolgedessen läßt sich zwar eine einfache Spiegelung bei beliebigem Längenverhältnis der beiden Phasen durchführen, bei einer mehrfachen Spiegelung müssen aber die Längen der beiden Phasen in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, damit an der Phasengrenze beide Flüsse gleich sind, d. h. $D_I dc_I/dx = D_{II} dc_{II}/dx$ gilt. Das ist erfüllt für $\sqrt{D_I/D_{II}} = l_I/l_{II}$; und da die Differenz der Anfangskonzentrationen durch die Endkonzentration für $t = \infty$ im Verhältnis $\sqrt{D_{II}/D_I}$ geteilt wird, worauf bei der Besprechung von Abb. 3 hingewiesen wurde, erkennt man sofort, daß dann aus der einen Phase ebensoviel heraus- wie in die andere hineindiffundiert ist. Abb. 8 stellt durch Spiegelung gewonnene Lösungen für ein endliches Zweiphasensystem dar, für D und C wurden die gleichen Werte wie bei den früheren Beispielen gewählt.

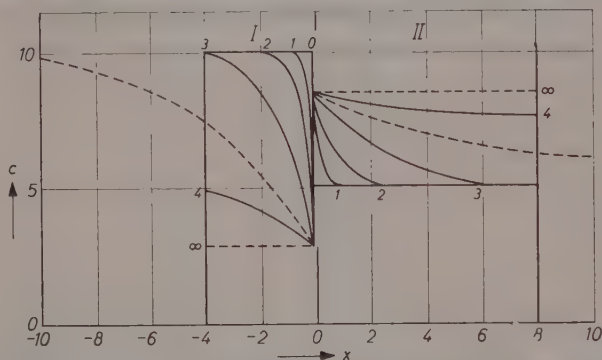


Abb. 8. Diffusion in einem endlichen System aus zwei Phasen (vgl. Abb. 4) $D_I = 10^{-6}$, $D_{II} = 4 \cdot 10^{-6}$; $\kappa = 1/3$; $l_I : l_{II} = 1 : 2$; die übrigen Angaben wie in Abb. 3

Bei allen Lösungen nach der Spiegelungsmethode haben die Konzentrationen bei $x = 0$ für alle Zeiten den gleichen Wert wie für das unendliche System. Das ist natürlich eine starke Einschränkung, durch die nur gewisse Lösungen ausgesondert werden, nämlich gerade die für $l_I/l_{II} = \sqrt{D_I/D_{II}}$. Wenn man diese Bedingung fallen läßt, so kann das endliche Problem durch einen Summenansatz gelöst werden, der ebenso eine Näherungsmethode darstellt wie die Spiegelung. Solche allgemeineren Lösungen wurden von WILD angegeben⁶. Sie sind aber nicht so einfach, und die Auswertung ist umständlicher als bei der Spiegelungsmethode, die sich direkt an die Lösungen für das unendliche System anschließt.

⁶ W. E. WILD, Z. angew. Physik 9 (1957) 38.

Die Lösungen für endliche Systeme bieten die Möglichkeit, Diffusionskoeffizienten zu messen, indem an den Systemenden beobachtet wird. Das ist besonders bei der Anwendung von radioaktiven Isotopen, der Röntgenrückstrahlmethode und bei ähnlichen Verfahren wichtig.

Diffusion in einem unendlichen Zweiphasensystem mit einer Hemmung an der Phasengrenze (Sonderfall eines Dreiphasensystems)

Abb. 9 stellt schematisch ein System dar, bei dem zwei Phasen I und II durch eine dritte III getrennt sind. Die Dicke ε der mittleren Phase sei klein. Die Mittelphase kann aber bei der Betrachtung der

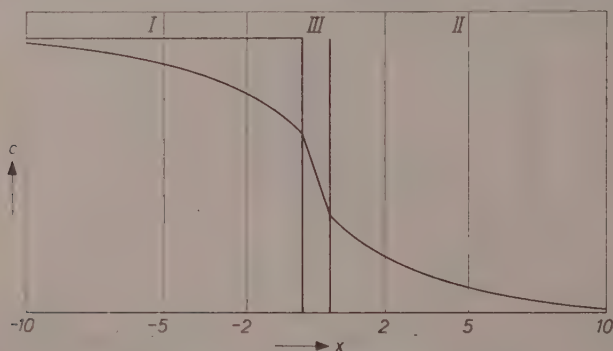


Abb. 9. System aus drei Phasen (schematisch)

Diffusion im Gesamtsystem nicht unberücksichtigt bleiben, wenn in ihr — verglichen mit den Randphasen — der Diffusionskoeffizient oder die Konzentration der diffundierenden Substanz sehr klein ist. Die mittlere Phase stellt dann nämlich einen merklichen Widerstand für den Durchfluß dar.

Die in der Mittelphase enthaltene Menge an diffundierender Substanz sei so gering, daß deren zeitliche Änderung ohne Einfluß auf das Gesamtsystem ist. Dann darf man für diese Phase mit stationärem Fluß rechnen, und die Flußgleichung $j = -D \, dc/dx$ läßt sich integrieren und ergibt: $J = D_{\text{III}} \frac{c_{\text{III}}(-\varepsilon/2) - c_{\text{III}}(+\varepsilon/2)}{\varepsilon}$.
(K sei der Nernstsche Verteilungskoeffizient zwischen Mittel- und Randphase.)

Mit $c_{\text{III}}(-\varepsilon/2) = K_{\text{I}} c_{\text{I}}(-\varepsilon/2)$ und $c_{\text{III}}(+\varepsilon/2) = K_{\text{II}} c_{\text{II}}(+\varepsilon/2)$ ergibt sich dann für den Strom J : $J = \frac{1}{\varepsilon} D_{\text{III}}(K_{\text{I}} c_{\text{I}} - K_{\text{II}} c_{\text{II}})$.

Mit $k = \frac{D_{\text{III}}}{\varepsilon} K$ und bei Vernachlässigung von $\varepsilon/2$ im Argument von c folgt: $J = k_{\text{I}} c_{\text{I}}(0) - k_{\text{II}} c_{\text{II}}(0)$.

Für genügend kleines ε ergibt sich also an der Stelle der Differentialgleichung für die dritte Phase eine Randbedingung für die Stelle $x = 0$, und ein solches Dreiphasensystem reduziert sich auf ein Zweiphasensystem. Die Randbedingung entspricht einer Diffusionshemmung an der Grenze zwischen den beiden Phasen I und II. Sie lautet:

$$D_{\text{I}} \frac{\partial c_{\text{I}}}{\partial x} = D_{\text{II}} \frac{\partial c_{\text{II}}}{\partial x} = k_{\text{II}} c_{\text{II}} - k_{\text{I}} c_{\text{I}} \quad \text{mit} \quad k_{\text{II}} : k_{\text{I}} = \kappa,$$

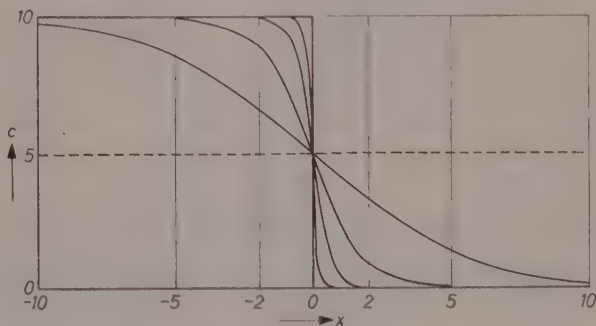


Abb. 10. Diffusion ohne Hemmung (schematisch) $D_{\text{I}} = D_{\text{II}} = 10^{-6}$. Die übrigen Angaben wie in Abb. 3

während sie für die Phasengrenze ohne Hemmung war:

$$D_{\text{I}} \frac{\partial c_{\text{I}}}{\partial x} = D_{\text{II}} \frac{\partial c_{\text{II}}}{\partial x} \quad c_{\text{I}} : c_{\text{II}} = \kappa.$$

Der Unterschied wird beim Vergleich der beiden folgenden Abbildungen deutlich, bei denen alle übrigen charakteristischen Größen für beide Phasen gleich und möglichst einfach gewählt wurden.

In Abb. 10 (ohne Hemmung) stellt sich an der Phasengrenze sofort die Endkonzentration ein.

In Abb. 11 (mit Hemmung) ist das nicht der Fall. Die Endkonzentration stellt sich hier erst allmählich ein. Für lange Zeiten aber nähern sich die Kurven immer mehr denen der vorigen Abbildung. Zu Anfang überwiegt also die Hemmung an der Phasengrenze, während später die Diffusion in der Masse der Phasen infolge des bereits sehr weit fortgeschrittenen Konzentrationsausgleichs so langsam ist, daß dadurch die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs bestimmt wird.

In der mathematischen Problemstellung unterscheidet sich das System mit Hemmung nur hinsichtlich der bereits besprochenen Randbedingung von dem System ohne Hemmung. Die Bedingung gibt an, daß der Fluß an der Stelle $x = 0$ gleich $k_{II} c_{II} - k_I c_I$ ist. Die Koeffizienten k sollen daher als Durchflußkoeffizienten bezeichnet werden. Wenn die beiden Phasen I und II verschieden sind, so unterscheiden sich auch die Koeffizienten k_I und k_{II} und ihr Verhältnis ist gleich dem reziproken Nernstschen Verteilungskoeffizienten κ zwischen den beiden Phasen I und II.

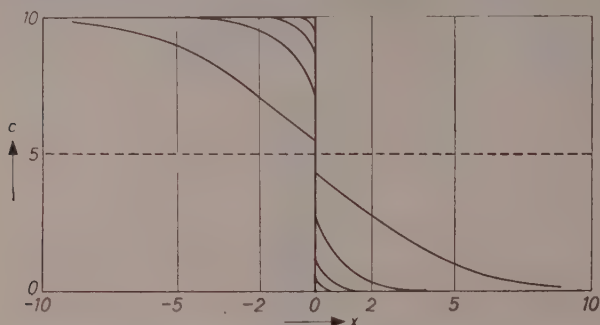


Abb. 11. Diffusion mit Hemmung (schematisch) Diffusionskoeffizienten wie in der Abb. 10

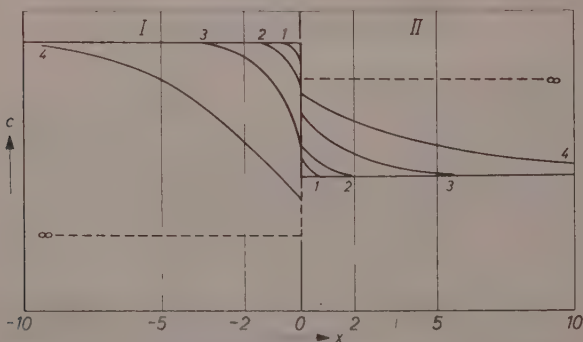


Abb. 12. Diffusion in einem unendlichen System aus zwei Phasen mit einer Hemmung an der Phasengrenze. $D_I = 10^{-6}$, $D_{II} = 4 \cdot 10^{-6}$; $k_I = 9 \cdot 10^{-7}$, $k_{II} = 3 \cdot 10^{-7}$, $\kappa = 1/3$. Es gilt Kurve 0 für $t = 0$, 1 für $t = 10^4$, 2 für $t = 10^5$, 3 für $t = 10^6$, 4 für $t = 10^7$ und ∞ für $t = \infty$. (Für D in cm^2/sec ist k in cm/sec , t in sec und x in cm angegeben.)

Die Hemmung kann physikalisch durch eine dünne dritte Phase, eine Membran oder einen grenzflächenaktiven Stoff hervorgerufen werden. Aber auch immer dann, wenn sich an einer Grenzfläche experimentell eine Hemmung nachweisen läßt, ohne daß eine dritte Substanz zugegen ist, wie in den eingangs erwähnten Beispielen etwa, wird man die gleiche mathematische Formulierung für die Hemmung wählen. Der allgemeine Lösungsansatz für ein solches Problem lautet:

$$\Sigma A_n \exp(h_n^2 x + h_n^2 Dt) (1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h_n \sqrt{Dt} \right\})$$

h_n und A_n sind Parameter.

Nach Bestimmung der Konstanten ergibt sich dann als Lösung:

$$c_I = \frac{C_{II} + C_I \sqrt{D_I/D_{II}}}{k_I/k_{II} + \sqrt{D_I/D_{II}}} + \left(C_I - \frac{C_{II} + C_I \sqrt{D_I/D_{II}}}{k_I/k_{II} + \sqrt{D_I/D_{II}}} \right) \left[\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \exp \left\{ \left(\frac{k_I}{D_I} + k_{II} \sqrt{\frac{1}{D_I D_{II}}} \right) x + \left(\frac{k_I}{D_I} - k_{II} \sqrt{\frac{1}{D_I D_{II}}} \right)^2 D_I t \right\} \right. \\ \left. \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_I t}} + \left[\frac{h_I}{D_I} - k_{II} \sqrt{\frac{1}{D_I D_{II}}} \right] \sqrt{D_I t} \right) \right\} \right].$$

Die beiden ersten Terme entsprechen der Lösung für das System ohne Hemmung (vgl. S. 3).

In Abb. 12 ist das gleiche System wie in Abb. 4 dargestellt aber mit einer Hemmung an der Phasengrenze. Je größer die Durchflußkoeffizienten sind, um so kleiner ist die Hemmung.

Der Grenzübergang $k \rightarrow \infty$ läßt sich durchführen und es bleibt die Lösung für das System ohne Hemmung übrig.

Wenn die Durchflußkoeffizienten klein im Vergleich zu den Diffusionskoeffizienten sind, so überwiegt die Hemmung, und man erhält einen Verlauf der Konzentrationskurven, wie er in Abb. 13 dargestellt ist. Bei diesen Betrachtungen ist die Größe der Koordinaten von Wichtigkeit. Der Einfluß der Hemmung ist um so geringer, je mehr Zeit verstrichen ist und je größer der Abstand von der Phasengrenze ist.

Diffusion in einem endlichen Zweiphasensystem mit Hemmung

Für solche Systeme läßt sich ebenfalls eine Lösung durch einmalige Spiegelung an den äußeren Rändern gewinnen. Die Lösung ist brauchbar, solange die Diffusion im Vergleich zur Länge des Systems noch nicht zu weit fortgeschritten ist. Die Begründung und Durchführung

der Spiegelungsmethode ist die gleiche wie vorhin (vgl. S. 270). Wegen der veränderten Randbedingung für $x = 0$ gelingt eine mehrfache Spiegelung nicht mehr. Zur Bestimmung von Durchfluß- und Diffusionskoeffizienten von Systemen mit Hemmung ist es aber wichtig, daß sich wenigstens eine einmalige Spiegelung durchführen läßt. Bei richtiger Wahl der Systemlänge kann man dann die auf S. 272 angeführten Methoden verwenden, bei denen die Konzentrationsänderung an den Systemenden gemessen wird.

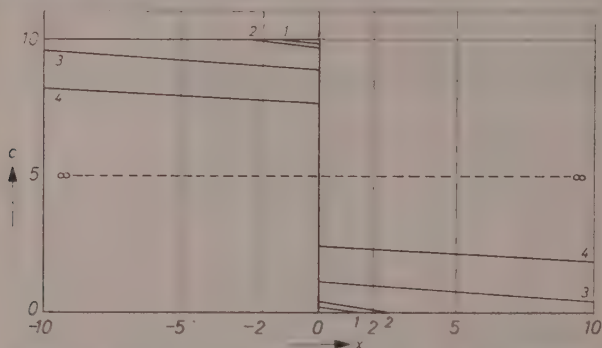


Abb. 13. Diffusion in einem unendlichen System aus zwei Phasen mit überwiegender Hemmung. $D_I = D_{II} = 10^{-6}$; $k_I = k_{II} = 10^{-7}$; $\alpha = 1$. Es gilt Kurve 0 für $t = 0$, aber 1 für $t = 10^6$, 2 für $t = 10^6$, 3 für $t = 10$, 4 für $t = 10^8$ und ∞ für $t = \infty$. Vgl. Abb. 11 und 12.

In diesem Zusammenhang ist auf eine Arbeit von DRICKAMER und Mitarbeitern hinzuweisen. Die Verfasser konnten mit Hilfe von Laplace-Transformationen Lösungen für beliebige endliche Zweiphasensysteme mit Hemmung gewinnen⁷.

Diffusion in mehrphasigen Systemen mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten

Ein solches unendliches Zweiphasensystem ohne Hemmung läßt sich nach der Boltzmannschen Methode behandeln⁸. Eine Anwendung der Spiegelungsmethode für endliche Systeme ist aber nicht durchführbar, da die Einzellösungen wegen der Nichtlinearität der Differentialgleichung nicht summiert werden können.

⁷ E. J. SCOTT, L. H. TUNG, H. G. DRICKAMER, J. chem. Physics **19** (1951) 1057.

⁸ W. JOST, Z. Physik loc. cit. 3.

Die Behandlung eines Systems mit Hemmung ist nach der Boltzmannschen Methode nicht ohne weiteres möglich. Bei dieser Methode müssen sich nämlich die Randbedingungen auf die neue Koordinate x/\sqrt{t} transformieren lassen. Wenn aber eine Hemmung in der eben beschriebenen Form vorliegt, so erscheint bei der Koordinatentransformation die Zeit wieder explizit.

Die Versuche von Herrn SRINIVASAN wurden von der Max-Buchner-Forschungstiftung unterstützt.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Die Festkörperabsorptionsspektren dünner Filme aromatischer Verbindungen

I. Untersuchungsmethode und Beispiel ihrer Anwendung auf Naphthalin und Anthracen

Von

H.-H. PERKAMPUS

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. 8. 57)

Es wird eine Küvette beschrieben, die die Herstellung dünner Filme aromatischer Verbindungen auf einer gekühlten Quarzplatte als Träger durch Sublimation im Hochvakuum ermöglicht. Die Küvette gestattet Messungen der dünnen Filme bei Raumtemperatur und bis hinunter zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

Der Einfluß der Streuabsorption wird diskutiert und kann bei den hier verwandten Schichtdicken zwischen 500 und 2000 Å ähnlich eliminiert werden wie bei den Spektren der Hochpolymeren.

Die an Naphthalin und Anthracen gemessenen Festkörperabsorptionsspektren der dünnen Filme werden diskutiert und mit Lösungsspektren und Einkristallspektren verglichen.

I. Einleitung

Trotz der rapiden Entwicklung der Spektralphotometrie sind Untersuchungen von Festkörperabsorptionsspektren erst in den letzten Jahren in zunehmendem Maße ausgeführt worden. Bei diesen Untersuchungen stand jedoch die theoretische Fragenstellung im Vordergrund, so daß in den meisten Fällen nur einige wenige Beispiele sehr ausführlich untersucht worden sind. Zu diesem theoretischen Fragenkomplex gehören insbesondere die Untersuchungen zur Zuordnung der Schwingungszustände und der Polarisierung der Elektronenübergänge bei aromatischen Kohlenwasserstoffen. Am Beispiel des Naphthalins sind diese Untersuchungen von WOLF u. Mitarb.¹

¹ H. C. WOLF, Z. Naturforsch. 10a (1955) 3.

durchgeführt worden. In ähnlichen Arbeiten beschäftigte sich J. W. SIDMAN mit der Aufklärung dieser Probleme bei den höheren Homologen des Naphthalins, Anthracen und Tetracen². Im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit organischer Farbstoffe im festen Zustand sind auch bei diesen Verbindungen Festkörperabsorptionsspektren gemessen worden³.

Da Untersuchungen über die Polarisierung der Elektronenübergänge nur am orientierten Molekül durchgeführt werden können, müssen zu diesen Untersuchungen also Einkristalle oder Mischeinkristalle verwandt werden. Aus diesem Grunde ist diese Methode nicht allgemein anwendbar, zumal Einkristalle nur bis zu einer bestimmten Dicke geschnitten werden können. Damit ist diesen Untersuchungen auch in der Schichtdicke eine Grenze gesetzt, so daß in den meisten Fällen das im kurzwelligen UV gelegene Absorptionsspektrum nicht gemessen werden kann. Dies gilt auch für die Verwendung von Mischeinkristallen, bei denen in diesem Bereich die Eigenabsorption des Wirtkristalls die Absorption des zu untersuchenden Kristalls vollkommen verdeckt (z. B. Anthracen in Naphthalin oder Tetracen in Naphthalin). Da, abgesehen von diesen Beispielen, systematische Untersuchungen über die Festkörperspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe fehlen, schien es uns daher von besonderem Interesse, wirklich einwandfreie und saubere dünne Schichten dieser Kohlenwasserstoffe herzustellen, um deren Absorptionsspektren zu messen. Wir verfolgten damit drei Ziele: Erstens beabsichtigten wir die Kenntnisse, die wir bisher an den Lösungsmittelspektren gewonnen hatten, durch systematische Untersuchungen der Festkörperspektren zu vertiefen. Zweitens schien uns das Festkörperspektrum dazu geeignet, Untersuchungen über den festen Zustand organischer Verbindungen durchzuführen, über den bis heute nur wenig bekannt ist. Drittens dachten wir schließlich daran, diese Untersuchungen über die Festkörperabsorptionsspektren mit der von uns angewandten Methode für die Untersuchung chemischer Reaktionsmechanismen einzusetzen.

In der vorliegenden Arbeit soll die Untersuchungsmethode erläutert werden und ihre Anwendung für Naphthalin und Anthracen gezeigt werden.

² J. W. SIDMAN, J. chem. Physics **25** (1955) 115; **25** (1955) 122.

³ A. BREE und L. E. LYONS, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2658; **1955**, 2662.
J. W. WEIGL, J. chem. Physics **24** (1956) 364.

II. Beschreibung der Untersuchungsmethode

Der Erzeugung dünner Filme kommt die ausgezeichnete Sublimationsfähigkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe sehr entgegen. Diese Eigenschaft gestattet es, äußerst dünne und saubere Filme herzustellen, da wir ihre Herstellung im Hochvakuum vornehmen können. Dadurch können wir einen Einfluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff vollkommen ausschalten. Es schien uns daher die einfachste Lösung, eine Küvette zu konstruieren, die direkt an eine Hochvakuumapparatur angesetzt werden konnte. Der Bau dieser Küvette war daher die wichtigste Voraussetzung für die Durchführung dieser Versuche.

1. Die Küvette

Eine Küvette, mit der wir alle erforderlichen Arbeiten im Hochvakuum durchführen können, ist in Abb. 1 im Längsschnitt dargestellt.

An ein Duranrohr von 42 mm lichter Weite, dem eigentlichen Küvettenkörper *K*, sind in der Längsachse zwei Duranrohre angesetzt. An diese sind wiederum mittels Übergangsstücken von Duran auf Quarz Quarzfenster *F* angeschmolzen. Das Duranrohr trägt an seinem oberen Ende eine Schliffhülse (NS 40), in die ein eingeschlifener

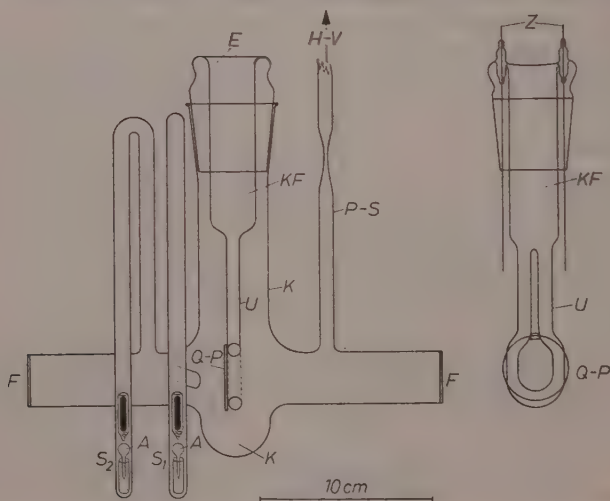


Abb. 1. Längsschnitt der Aufdampfküvette und des Einsatzes. Erläuterungs-Text

Kern eingesetzt werden kann. Dieser Einsatz E ist als Kühlfinger KF ausgebildet und im unteren Teil als U-Rohr U . Dieser Teil ist neben der Gesamtdarstellung der Küvette nochmals abgebildet. Das U-Rohr, aus dickwandigem Duranrohr angefertigt, ist auf einer Seite planparallel geschliffen. Auf diese Seite ist eine planparallele Quarzplatte $Q-P$ aufgekittet. Sie hat einen Durchmesser von 35 mm und eine Dicke von 1,5 mm und ist der Träger für die zu untersuchenden dünnen Filme. Zwei Elektrodeneinschmelzungen Z erlauben es, für Temperaturmessungen ein Thermoelement auf der Quarzplatte unterhalb des Strahlenganges anzubringen.

In die Ansatzstutzen S_1 und S_2 werden die Substanzampullen A und die eingeschmolzenen Kerne eingebracht. Mittels eines Magneten können die Ampullen vor Beginn eines Versuches durch Heben der Kerne zertrümmert werden. Durch eine hier nicht eingezeichnete elektrische Heizung kann die Substanz dann auf die gekühlte Quarzplatte sublimiert werden. Da der Träger der Quarzplatte als Kühlfinger ausgebildet ist, kann die Quarzplatte durch direkte Kühlung mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff auf -190 bzw. -180°C eingekühlt werden.

Mit zwei Ansätzen, wie hier dargestellt, haben wir die Möglichkeit, auf einen bereits gemessenen Film eine zweite Komponente einwirken zu lassen, um so Wechselwirkungen im Festkörperspektrum zu untersuchen. Die Zahl der Ansätze kann selbstverständlich vergrößert werden, jedoch werden kaum mehr als drei Ansätze notwendig sein, wie überhaupt die Zahl der Substanzen, die nacheinander zur Wechselwirkung gebracht werden sollen, erst für die Untersuchung chemischer Reaktionsmechanismen größer als eins sein muß.

Über den Pumpstutzen $P-S$ wird die Küvette an die Hochvakuumapparatur angeschlossen und evakuiert.

Die Dichtung des Schliffes erfolgt mit Bienenwachs-Kolophonium. Dieser Kitt war im Hochvakuum bei der Erschmelzung aus den Komponenten entgast worden.

Da beim Einsetzen des Einsatzes E mit Kühlfinger KF und Quarzplatte $Q-P$ der Kitt erwärmt werden muß, läßt sich eine Parallelstellung der Quarzplatte $Q-P$ zu den Quarzfenstern F leicht durchführen.

In dieser Form gestattet die Küvette Arbeiten im Hochvakuum und bei tiefen Temperaturen, indem in E , wie bereits gesagt, flüssiger Stickstoff oder Sauerstoff eingefüllt wird.

2. Durchführung der Messung

Nach Vorbereiten der Küvette in der angedeuteten Art — Einführen der Substanzampulle mit Zertrümmerungskern, Dichtung mit Bienenwachs-Kolophonium — wird die Küvette an die Hochvakuumapparatur angesetzt. Nachdem die Küvette längere Zeit evakuiert worden ist, wird sie nach Erreichen von Klebvakuum, d. h. eines Druckes kleiner als 10^{-6} Torr, abgeschmolzen.

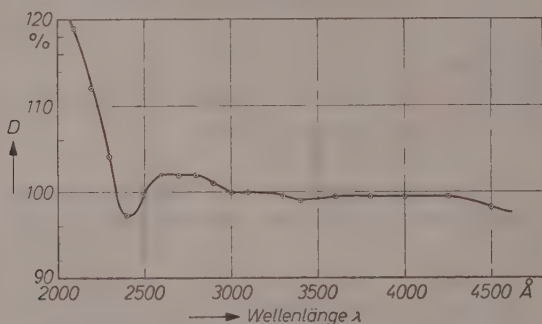


Abb. 2. Eichmessung einer unbedampften Küvette gegen eine Zweikammerküvette vor Beginn des Versuches

Die Küvette wird nun in einen, für diese Zwecke zum Zeiß-Spektralphotometer M4Q im Eigenbau angefertigten Probenwechsler eingesetzt. Vor der Messung wird in den Einsatz *E* mit Kühlfinger *KF* flüssiger Sauerstoff oder Stickstoff eingefüllt, der die Quarzplatte *Q*—*P* auf die gewünschte Temperatur einkühlt. Zur Erzielung eines besseren Wärmeübergangs ist das U-Rohr bis zur Höhe der Quarzplatte mit Kupferspänen gefüllt. Hiernach wird die Durchlässigkeit der unbedampften Küvette gegen eine Zweikammerküvette, die ebenfalls drei reflektierende Quarzplatten enthält, im gesamten Meßbereich bestimmt.

Die Feststellung des Eichfaktors für verschiedene Wellenlängen ist für Absolutbestimmungen der Extinktionskoeffizienten unerlässlich, da Vergleichs- und Meß-Küvette im gesamten Meßbereich nicht die gleiche Durchlässigkeit besitzen. Die Abweichungen von 100 % können auf Grund verschiedener Quarzsorten in den beiden Küvetten im kurzwelligen Teil sehr beträchtlich werden. In Abb. 2 ist eine derartige Eichkurve im Bereich um 100 % stark vergrößert wiedergegeben.

Wir sehen daraus, daß die Abweichungen bei 2100 \AA 20 % betragen können, zu längeren Wellen jedoch sehr stark abnehmen und mit 2–3 % um 100 % Durchlässigkeit schwanken. Von 2400 \AA ab ist die Berücksichtigung der Eichung nur für Absolutmessungen erforderlich.

Im Anschluß an die Eichung wird die Substanz auf die eingekühlte Quarzplatte sublimiert. Dazu wird die Ampulle magnetisch zertrümmert und durch Einschalten eines kleinen elektrischen Ofens, der direkt über den Ansatzstutzen S_1 bzw. S_2 geschoben werden kann, die Sublimation eingeleitet. Die Sublimation, die möglichst langsam vorgenommen wird, kann bei geschlossenem Probenwechsler am Anzeigeinstrument des Spektralphotometers verfolgt werden. Damit haben wir die Möglichkeit, die Schichtdicke zu kontrollieren, so daß bei einer günstigen Durchlässigkeit die Sublimation abgebrochen werden kann. Nachdem bei weiterer Kühlung keine Änderung der Durchlässigkeit mehr beobachtet wird, kann der auf die Quarzplatte sublimierte Film in der für Lösungsmittelspektren üblichen Weise gemessen werden.

3. Bestimmung der Schichtdicke

Um die gemessenen Extinktionen E nach dem Lambert-Beerschen Gesetz in den Extinktionskoeffizienten oder dessen Logarithmus umzurechnen, benötigen wir die Konzentration und die Schichtdicke. Da die Konzentration des Festkörpers konstant ist und durch seine Dichte gegeben ist, müssen wir die Schichtdicke bestimmen. Diese wurde nach Beendigung der Versuche spektralphotometrisch durch Auflösen der Schicht bestimmt.

Um für diese Zwecke eine genau definierte Fläche zu haben, konstruierten wir für diese Versuche einen Quarzplattenhalter aus Messing, der durch Wärmeleitung auf die jeweilige Temperatur gebracht werden konnte. In Abb. 3 ist der hierfür konstruierte Einsatz dargestellt.

In den Kühlfinger KF sind zwei 1,5 mm starke Wolframdrähte Wo eingeschmolzen, an denen der Messingträger befestigt werden kann.

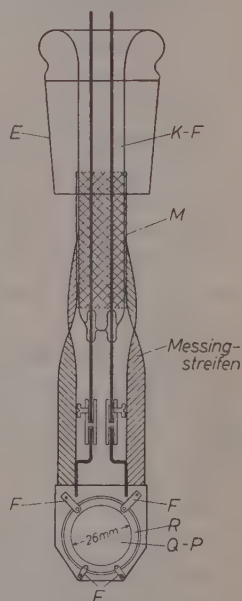


Abb. 3. Küvetteneneinsatz zur Schichtdickenbestimmung mit Metallhalterung. Erläuterung s. Text.

Dieser Träger hat für den Lichtdurchlaß eine kreisrunde Öffnung von 26 mm. Die Quarzplatte mit einem Durchmesser von 35 mm wird in eine Vertiefung eingelegt. Auf die Messingplatte kommt ein Messingring R , dessen Durchmesser dem der Quarzplatte entspricht und dessen Innendurchmesser gleich dem des Messingträgers ist. Dieser Ring R wird mit vier Federn F an die Quarzplatte gedrückt, damit diese fest anliegt und eine gute Wärmeübertragung erzielt wird. Von jeder Seite dieser Halterung führen Messingstreifen zu einem Messingmantel M , der etwa 5–6 cm hoch eng um den Kühlfinger KF gelegt werden kann, so daß die Möglichkeit der Wärmeübertragung noch vergrößert wird. An Stelle des in der ersten Abbildung gezeigten Einsatzes E konnte dieser Einsatz in den Küvettenkörper eingesetzt werden. Die Dichtung erfolgte auch hier wieder mit Bienenwachs-Kolophonium als Kitt.

Nach Beendigung des Versuches wurde die Küvette geöffnet, die Quarzplatte vorsichtig aus dem Halter entnommen und die Schicht in Methanol oder Benzol aufgelöst. Mit den bekannten Daten der Extinktionskoeffizienten der untersuchten Verbindungen in diesen Lösungsmitteln konnte so spektralphotometrisch die Konzentration und daraus wieder die Menge der auf die Quarzplatte sublimierten Substanz ermittelt werden. Die Mengen, die wir bei unseren Schichten fanden, lagen in der Größenordnung von 10^{-4} Gramm. Aus der Dichte und der Menge läßt sich so das Volumen der Schicht und auf Grund der Fläche, die hierbei vorgegeben ist, die Schichtdicke bestimmen. Die bei unseren Versuchen ermittelten Schichtdicken lagen zwischen 500 und 2000 Å. Mit diesen Daten konnten nun die Extinktionskoeffizienten ϵ berechnet werden oder die übliche Darstellung $\log \epsilon$ als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ direkt vorgenommen werden. Hierbei wurde auch bei den Festkörperspektren die von SCHEIBE und PESTEMER vorgeschlagene einheitliche Darstellungsweise benutzt⁴.

4. Probenvorbereitung

Das Arbeiten mit einer auf 10^{-6} Torr evakuierten Küvette setzt voraus, daß auch die zu untersuchenden Substanzen im Hochvakuum abgefüllt werden. Für diese Zwecke bedienen wir uns einer in unserem Institut seit langer Zeit bewährten Methode⁵.

⁴ M. PESTEMER und G. SCHEIBE, *Angew. Chem.* **66** (1954) 553.

⁵ F. MERTEN, Dissertation Hannover 1957; R. SUHRMANN und R. MATEJEC, im Druck.

Dabei wurde so vorgegangen, daß aus einem Vorratsgefäß, das etwa 1–2 Gramm der vorher durch Umkristallisieren und Chromatographieren gereinigten Substanz enthielt, die Substanz bei laufender Hochvakuumapparatur in kleine Ampullen sublimiert wurde, die etwa 1 cm^3 Volumen besaßen. Die Menge der Substanz in den Ampullen betrug etwa 10^{-2} Gramm, in besonderen Fällen wurden noch kleinere Mengen abgefüllt, z. B. beim Naphthalin und Phenanthren. Der Vorgang der Sublimation entspricht einer nochmaligen Reinigung und dient insbesondere zur Befreiung von adsorbierten Gasen und Lösungsmitteln.

Die unter Vakuum von besser als 10^{-6} Torr abgeschmolzenen Ampullen wurden im Dunkeln aufbewahrt und für die Versuche in die Stützen S_1 bzw. S_2 der in Abb. 1 dargestellten Küvette eingebracht.

Die Substanzen, die untersucht wurden, waren als Handelsprodukte p. a. oder chemisch rein bezogen und am Lösungsspektrum auf ihre Reinheit geprüft worden. Diese Lösungsspektren wurden auch zum Vergleich der Festkörperspektren mit den Lösungsspektren herangezogen.

5. Der Einfluß von Streuung und Reflexion

Während das Lösungsspektrum unmittelbar nach der langwelligsten Absorption einen steilen Anstieg der Durchlässigkeit, d. h. einen steilen Abfall der Extinktion E zeigt, messen wir beim Festkörperspektrum über diesen Bereich hinaus einen Anteil sog. konservativer oder Schein-Absorption.

Da die Form der Bandenverflachung im Ausläufer der langwelligsten Bande ähnlich der ist, die bei den Absorptionsspektren von Hochpolymeren beobachtet wurde⁶, nahmen wir an, daß auch bei unseren Untersuchungen dieser auf diffuser Streuung beruhende Effekt den größten Anteil der konservativen Absorption ausmacht. Dieser Anteil läßt sich aber leicht bestimmen, wenn wir die an Hochpolymeren ausgearbeiteten Verfahren⁷ auf unsere Untersuchungen übertragen. Hierzu wird die Scheinabsorption außerhalb des Absorptionsgebietes der untersuchten Verbindung ermittelt und unter deren Absorptionsbereich extrapoliert.

⁶ G. SCHEIBE und R. FAUSS, Kolloid-Z. **125** (1952) 139.

⁷ E. TREIBER, Kolloid-Z. **130** (1953) 39.

Der formelmäßige Zusammenhang ist kurz folgender:

Die gemessene Extinktion E_g setzt sich zusammen aus Scheinextinktion E_s und wahrer Extinktion E_w :

$$E_g = E_s + E_w; \text{ bzw. } E_w = E_g - E_s. \quad (1)$$

Außerhalb des Absorptionsbereiches der Verbindung zu längeren Wellen hin ist aber $E_w = 0$, so daß hier nur E_s gemessen wird. Für die Schein- oder Streuabsorption ergibt sich aus der Theorie der Lichtstreuung⁸:

$$E_s = \text{Konst. } \tilde{\nu}^n. \quad (2)$$

Hierin bedeuten $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl und n der Streuexponent, der nach der Theorie zwischen 2 und 4 liegen soll. Durch Logarithmieren erhalten wir:

$$\log E_s = n \cdot \log \tilde{\nu} + \text{Konst.} \quad (3)$$

Da die Streuextinktion nicht von der Konstitution abhängt, gilt Gl. (3) für den gesamten Spektralbereich. Durch Verlängerung der Geraden Gl. (3) unter den Bereich der wahren Absorption erhalten wir so graphisch den Logarithmus der Streuextinktion, aus dem sich die Streuextinktion E_s ergibt, die nach Gl. (1) zur Korrektur der gemessenen Extinktion benutzt werden kann.

In Abb. 4 ist dieses Verfahren für eine Anthracenschicht der Dicke 1100 Å dargestellt. In 4a ist die gemessene Extinktion E_g als Funktion der Wellenzahl aufgetragen. Auf der langwelligen Flanke des Maximums bei 25000 cm⁻¹ sehen wir den allmählichen Abfall der Extinktion, der in seinem Verlauf logarithmischen Charakter trägt.

In 4b ist nun die doppelt logarithmische Auftragung nach Gl. (3) dargestellt. Wir sehen, daß sich im langwelligen Teil eine Gerade ergibt, die die ausgeführten Betrachtungen bestätigt und eine Korrektur nach Gl. (1) ermöglicht.

Vergleichen wir nach diesem Verfahren mehrere Schichten, so stellen wir fest, daß die Korrektur bei dünneren Schichten, etwa ab 800 Å, sehr klein ist und daß n in diesen Fällen kleiner als 1 wird. Abb. 5 stellt dies für zwei Anthracenversuche dar. Kurve 1 für eine Schichtdicke von 800 Å und Kurve 2 für 1575 Å. Die Darstellung nach Gl. (3) ergibt für Kurve 1 eine sehr geringe Steigung, die praktisch vernachlässigt werden kann. Eine trotzdem noch vorhandene Abweichung der Durchlässigkeit von 100 % muß auf eine zweite Ursache zurückgeführt werden und ist in den Reflexionsverlusten zu suchen,

⁸ Vgl. H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Bd. 1, S. 372ff., Berlin 1952.

die bei größeren Schichtdicken von der Streuabsorption überdeckt werden. Bei sehr dünnen Schichten scheint dieser Effekt die verbleibende geringe Abweichung vom Eichwert der Durchlässigkeit

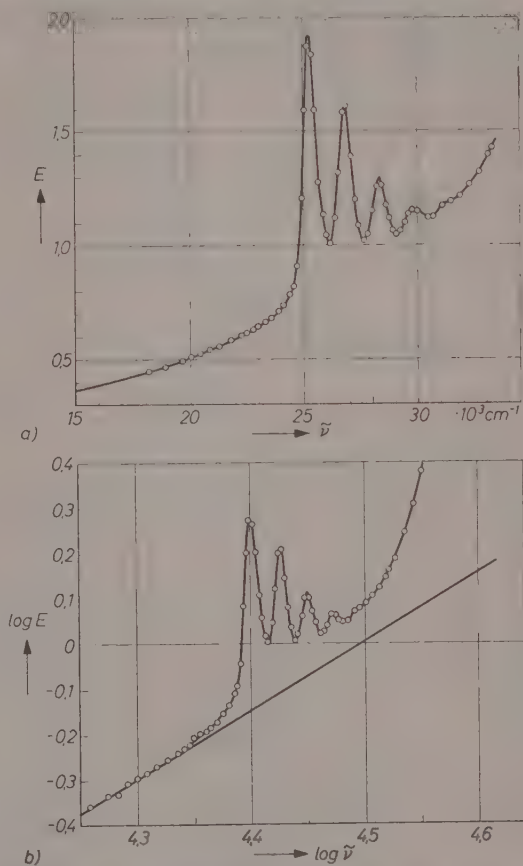


Abb. 4. *p*-Banden des Anthracens. a) Extinktion als Funktion der Wellenzahl, b) doppelt logarithmische Darstellung nach Gl. (3)

allein zu bestimmen. Bei der gewöhnlichen Auftragung der Extinktion gegen die Wellenzahl ist dieses an einer konstanten Anhebung des Untergrundes zu erkennen, wie Kurve 1 in Abb. 6 deutlich zeigt. Die Korrektur macht aber, wie aus der Abbildung abzuschätzen ist, nur wenige Prozent aus.

Nach diesen Ausführungen ist es also möglich, die bei Absorptionsmessungen am Festkörper auftretende Scheinabsorption in erster Linie auf die Streuung in den Schichten zurückzuführen. Auf Grund der Beziehungen Gl. (1) und (3) ist dann eine Korrektur der gemessenen Extinktion leicht durchführbar.

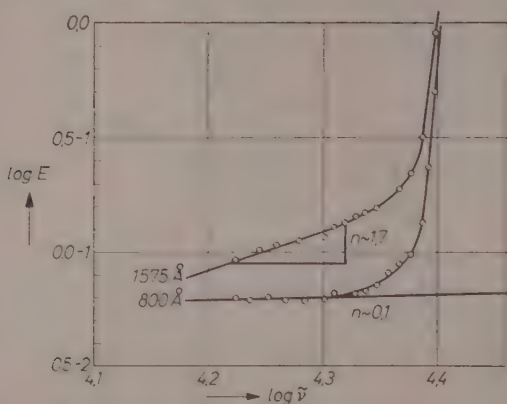


Abb. 5. Zwei Anthracenversuche mit verschiedener Schichtdicke zur Abhängigkeit des Streulichtes von der Schichtdicke in doppelt logarithmischer Darstellung nach Gl. (3)

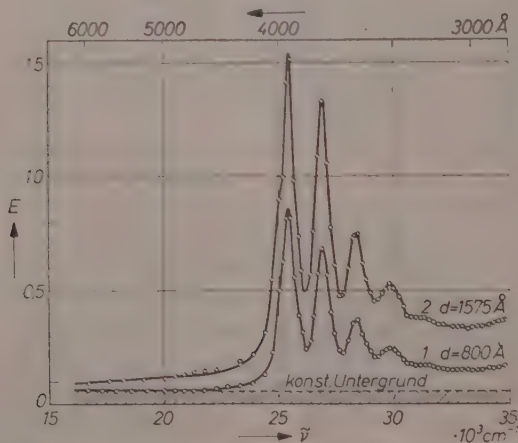


Abb. 6. Die Anthracenversuche der Abb. 5 in gewöhnlicher Darstellung $E = f(\bar{\nu})$ zur Verdeutlichung des konstanten Untergrundes bei kleinen Schichtdicken

III. Naphthalin und Anthracen als Beispiele

1. Das Festkörperspektrum des Naphthalins

Obwohl für Naphthalin, wie eingangs gesagt, ausführliche Untersuchungen am Einkristall von H. CH. WOLF u. Mitarb. vorliegen, soll das am dünnen Film gemessene Festkörperspektrum dieser Verbindung als Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Methode an erster Stelle besprochen werden. Durch die Messungen von WOLF ist uns eine gute Vergleichsmöglichkeit gegeben, so daß wir Einkristall und Film miteinander vergleichen können.

In Abb. 7 ist das Lösungsspektrum des Naphthalins in Methanol dargestellt (ausgezogene Kurve). Wir erkennen drei Bandenzüge⁹: die α -Banden oder die L_b -Banden nach PLATT¹⁰ im Bereich von 31 000–35 000 cm^{-1} , die p -Banden oder L_a -Banden nach PLATT im Bereich von 35 000–40 000 cm^{-1} und die β -Bande oder B_b -Bande bei ca. 45 000 cm^{-1} . Die Feinstruktur tritt bei den Tieftemperaturspektren noch deutlicher hervor¹¹.

Vergleichen wir nun mit diesem Spektrum das Festkörperspektrum bei -180°C , das als gestrichelte Kurve dem Lösungsspektrum gegenübergestellt ist, so sehen wir, daß durch den Übergang zum Festkörper in Form des dünnen Filmes kein Verlust an Feinstruktur auftritt. Die Auflösung der p -Banden ist im Festkörperspektrum besser als im Lösungsspektrum. Auch die α -Banden zeigen eine starke Struktur, wie die Abb. 8 deutlicher erkennen läßt, in der zwei Versuche dargestellt sind. Sie unterscheiden sich in der Dicke des Filmes. Da beim Naphthalin infolge seines relativ hohen Dampfdruckes bei Raumtemperatur keine Filme haltbar waren, ist hier auch eine Bestimmung der Schichtdicke nicht möglich gewesen. Nur bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs oder Sauerstoffs blieben die Filme fest haften und konnten gemessen werden. Die Spektren sind daher in $\log \epsilon$ bis auf eine additive Konstante dargestellt. In Abb. 7 ist diese so gewählt, daß die p -Banden im Festkörperspektrum die gleiche Höhe wie im Lösungsspektrum zeigen.

Neben der erhalten gebliebenen Feinstruktur der α - und p -Banden fällt auf, daß die β -Bande eine starke Intensitätserniedrigung erfahren hat. Ihre Lage ist gegenüber dem Lösungsspektrum nur wenig bathochrom verschoben.

⁹ Vgl. E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., Berlin 1952.

¹⁰ J. R. PLATT, J. chem. Physics 17 (1949) 484.

¹¹ E. CLAR, Spectrochim. Acta 4 (1950) 116.

Ferner ist noch folgendes an den Spektren zu erkennen: Die p -Banden sowie die α -Banden zeigen eine bathochrome Verschiebung beim Übergang vom Lösungsmittel zum Festkörper. Außerdem erfahren die α -Banden noch eine Intensitätserhöhung.

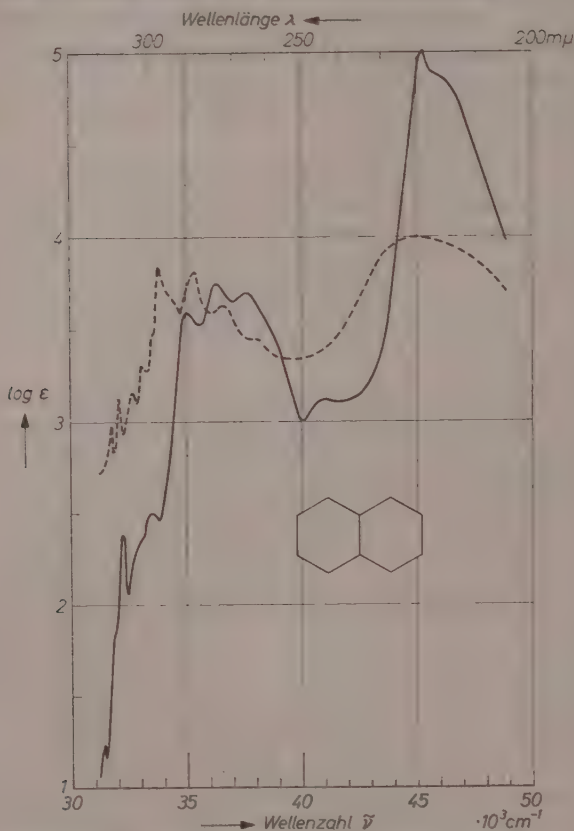


Abb. 7. Naphthalin: Lösungsspektrum (L) ausgezogene Kurve und Festkörperspektrum (F) gestrichelte Kurve. (F): $T = -180^\circ \text{C}$

Aus den in Abb. 8 dargestellten Festkörperspektren lassen sich die Maxima der α - und p -Banden entnehmen, um sie mit den für das Lösungsspektrum bei -180°C von CLAR¹¹ angegebenen Werten zu vergleichen. Für die Festkörperspektren können wir die Vergleichswerte von WOLF¹² u. Mitarb. heranziehen.

¹² D. GRIESSBACH, G. WILL und H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **11a** (1956) 791.

In Tab. 1 sind diese Werte einander gegenübergestellt. Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, erhalten wir im Bereich der α - und p -Banden 25 Maxima. Ein Vergleich der Spalten 4 und 5 zeigt, daß die Auflösung bei den α -Banden in Lösung und Film ungefähr gleich ist,

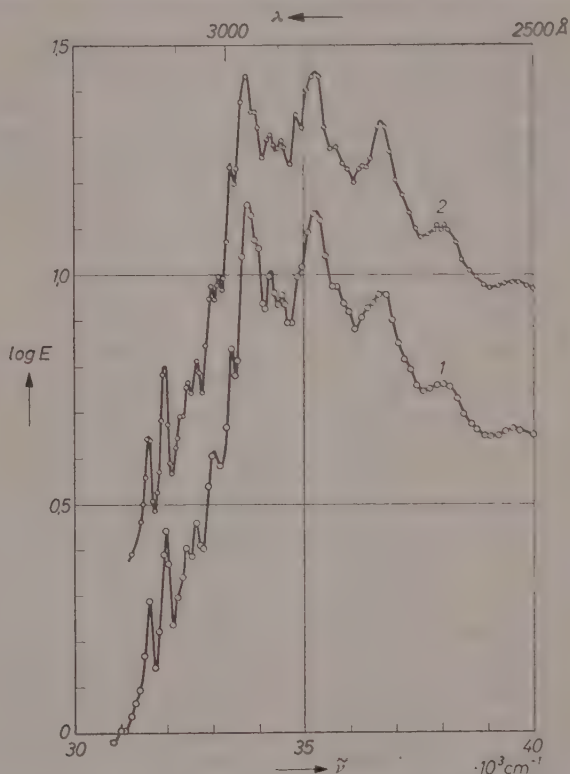


Abb. 8. Feinmessung der α - und p -Banden des Naphthalins bei verschiedener Schichtdicke. $T = -180^\circ \text{C}$

während die Auflösung der p -Banden im Festkörperspektrum bedeutend größer ist. Die in den Spalten 3 und 4 angegebenen Wellenzahlen der Maxima der Festkörperspektren für Film und Einkristall zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung, die nur dadurch beeinträchtigt wird, daß die Auflösung der spektralphotometrischen Methode hinter der der photographischen zurückbleibt. Die Aufspaltung des langwelligsten Überganges der α -Banden bei $31\,650 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 1. Lage der Maxima des am dünnen Film gemessenen Festkörperspektrums des Naphthalins im Vergleich zu den Werten des Lösungsspektrums¹¹ und des Einkristallspektrums¹²

$$T = -180^{\circ}\text{C}$$

Banden- Bezeichnung		$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl cm^{-1}			$\Delta \nu$ Ver- schiebung
Clar	Platt	Einkristall	Film	Lösung	Lösung-Film cm^{-1}
α	1L_b	31065	31000	31350	— 350
		31485			
		31625	31650	31950	— 300
		31960	31950	32250	— 300
		32230			
		32280	32300	32550	— 250
		32460	32480	32700	— 220
		32670	32650	32925	— 275
		32970	33000	33210	— 210
		33150	33150	33450	— 300
		33450	33450	33750	— 300
p	1L_a	33800	33750	34700	— 950
		33985	33950	—	
		34305	34300	35180	— 880
		34535	34540	—	
		34865	34800	—	
		35170			
		35350	35250	36100	— 850
		35690	35700	36625	— 925
		35920	35900	—	
		36300	36300	—	
		36400	—	—	
		36580	—	—	
		36730	36700	37480	— 780
		37060	—	—	
		37315	37250	38125	— 875
		37975	37950	38810	— 860
		38185	38100	—	
		38290	—	—	
		38450	38500	—	
		—	39550	40200	— 650
β	1B_b	—	45000	45250	— 250

im Festkörperspektrum können wir bei den Untersuchungen am dünnen Film nicht beobachten. Diese, die sog. Davidov-Aufspaltung¹³, ist zugleich eine Forderung für den kristallinen Zustand. Die Tatsache, daß sie hier nicht beobachtet wird, scheint damit für die Ausbildung eines homogenen isotropen Filmes zu sprechen.

Beim Vergleich mit dem Lösungsspektrum fällt die starke bathochrome Verschiebung der *p*-Banden sowie die hierzu im Vergleich geringere der α -Banden auf. In Spalte 6 der Tab. 1 sind diese Verschiebungen für alle Maxima zusammengestellt und durch das Minuszeichen als bathochrom gekennzeichnet. Im Mittel beträgt diese Verschiebung für die *p*-Banden 900 cm^{-1} und für die α -Banden 300 cm^{-1} .

Diese unterschiedliche Verschiebung hat zur Folge, daß drei in Lösung bei tiefer Temperatur zu beobachtenden Maxima der α -Banden bei 34450 , 34250 und 33920 cm^{-1} durch die *p*-Banden im Festkörperspektrum verdeckt werden. Auf Grund dieser Tatsache erklärt sich auch die scheinbare Intensitätserhöhung der α -Banden, die durch den Ausläufer der *p*-Banden bedingt ist.

Beim Vergleich der beiden Festkörperspektren, des am dünnen Film und am Einkristall gemessenen, fällt auf, daß die am dünnen Film gemessenen Absorptionsspektren im Bereich der *p*-Banden wesentlich schärfer in der Struktur sind als die Einkristallspektren. Dies liegt an der unterschiedlichen Schichtdicke, die bei den Arbeiten von WOLF¹² mit 3000 Å für die dünnste Schicht wesentlich dicker ist als die bei unserer Methode vermessenen Schichten. Wie bereits bei der Methode der Schichtdickenbestimmung gesagt, haben wir hier Schichtdicken zwischen 500 und 2000 Å , die eine genauere Bestimmung der Durchlässigkeit in Bereichen starker Absorption gestatten.

Solange daher nicht die Problemstellung die Untersuchung orientierter Festkörper erfordert, ist die Verwendung dünner Filme eine geeignete Methode für die Untersuchung der Festkörperspektren.

Abschließend sei noch auf eine Besonderheit des in Abb. 7 dargestellten Festkörperspektrums des Naphthalins hingewiesen, die besonders deutlich beim Vergleich mit dem Lösungsspektrum hervortritt. Betrachten wir die *p*-Banden in Abb. 7 und Abb. 8, so fällt auf, daß die langwellige Bande dieser Gruppe im Lösungsspektrum eine geringere Intensität zeigt als die kürzerwelligen Banden dieser

¹³ Vgl. D. P. CRAIG und P. C. HOBBS, J. chem. Soc. [London] 1955, 539.

Gruppe. CLAR^{9, 11} ordnete aus diesem Grunde bereits diesen Banden noch weitere Banden zu, die er als α' -Banden bezeichnete. Das Festkörperspektrum in Abb. 7 bzw. 8 zeigt jedoch, daß wir hier nur eine Bandengruppe vor uns haben, die die Struktur zeigt, wie wir sie von den übrigen Aromaten her kennen. Das langwelligste Maximum ist immer das intensivste, während die kürzerwelligeren geringere Intensität besitzen.

Diese Erscheinung ist eine einfache Folge des FRANCK-CONDON-Prinzips¹⁴, nach dem der $O \rightarrow O$ Übergang bei der Elektronenanregung bei gleichbleibenden Bindungsverhältnissen der wahrscheinlichste und damit der intensivste sein sollte. Im Festkörperspektrum ist dies auch der Fall, und die weiteren Maxima folgen im Abstand der Grund- und Oberschwingungen mit geringerer Intensität. Diese Betrachtung zeigt, daß wir für den Bereich der p -Banden nur eine Elektronenanregung anzunehmen haben.

2. Das Festkörperspektrum des Anthracens

Das Absorptionsspektrum des Anthracens ist im Verhältnis zu dem des Naphthalins wesentlich einfacher gebaut. Abb. 9 zeigt das Lösungsspektrum des Anthracens (ausgezeichnete Kurve) in Methanol, in dem nur zwei Bandensysteme zu erkennen sind: die p -Banden im Bereich von 26500–35000 cm^{-1} und die β -Banden bei 40250 cm^{-1} . Zum Vergleich ist das Festkörperspektrum (gestrichelte Kurve), gemessen an einem dünnen Anthracenfilm, mit eingezeichnet. Die Schichtdicke dieses Filmes wurde nach der eingangs geschilderten Methode zu 800 Å bestimmt.

Auffallend an dem Festkörperspektrum ist die starke bathochrome Verschiebung der p -Banden gegenüber der Lage im Lösungsspektrum sowie die außerordentlich starke Intensitätserniedrigung der β -Bande. Statt des in Lösung zu beobachtenden Maximums bei 40000 cm^{-1} haben wir im Festkörperspektrum zwischen 37000 und 44000 cm^{-1} eine fast kontinuierliche Absorption vor uns, die sich in einem breiten Sattel bemerkbar macht. Bereits beim Naphthalin haben wir auf die Intensitätserniedrigung der β -Bande hingewiesen, die sich beim Anthracen außerordentlich stark bemerkbar macht.

¹⁴ Vgl. TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, S. 88ff., Göttingen 1951; M. PESTEMER und D. BRÜCK in HOUBEN-WEYL, Bd. 3/2, Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolett, S. 731ff.

Beim Übergang zu tiefen Temperaturen werden die p -Banden bathochrom verschoben. Dieser Effekt entspricht dem Verhalten in Lösung, ist jedoch hier kleiner als in Lösung.

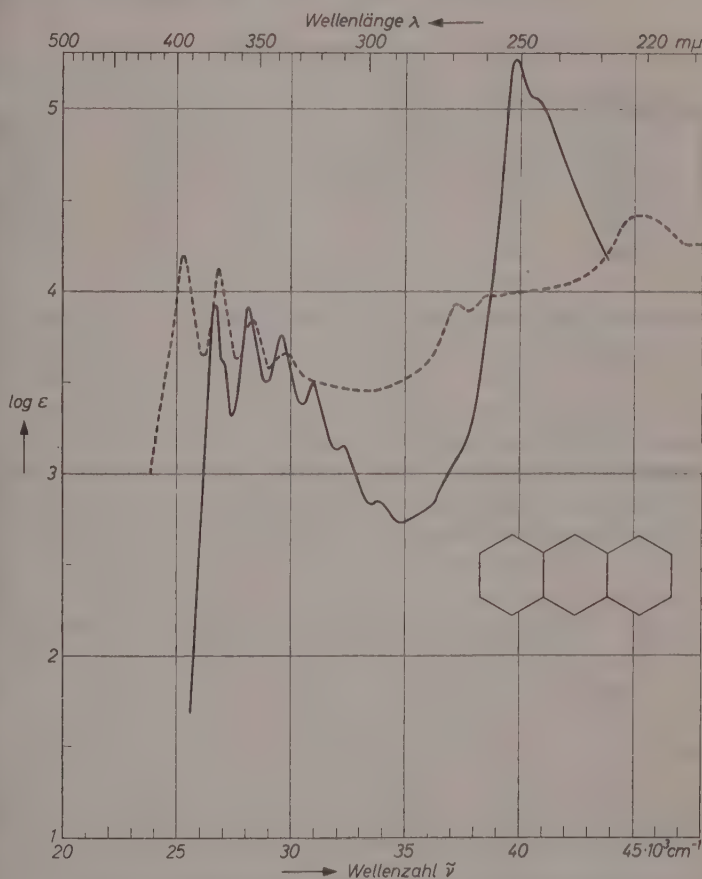


Abb. 9. Anthracen: Lösungsspektrum (L) ausgezogene Kurve und Festkörperspektrum (F') gestrichelte Kurve bei 20°C

Da wir beim Anthracen nur die p -Banden genau bestimmen können, sind in Tab. 2 die Maxima dieser Banden für 20°C und -180°C der Lage im Lösungsspektrum gegenübergestellt und ihre Verschiebungen ermittelt.

Tabelle 2. Lage der Maxima der p -Banden des am dünnen Film gemessenen Festkörperspektrums des Anthracens im Vergleich zu der Lage im Lösungsspektrum
 $T = 20^\circ\text{C}$ und $T = -180^\circ\text{C}$

Nr. der Bande	20°C			-180°C		
	Wellenzahl cm^{-1}		$\Delta \tilde{\nu}$ Film- Lösung cm^{-1}	Wellenzahl cm^{-1}		$\Delta \tilde{\nu}$ Film- Lösung cm^{-1}
	Film	Lösung		Film	Lösung	
1	25200	26700	-1500	25060	26420	-1360
2	26800	28210	-1410	26630	27875	-1245
3	28275	29590	-1315	28130	29930	-1200
4	29800	30960	-1160	29630	30770	-1140
5	21300	32470	-1170	31150	32206	-1056

Aus Tab. 2 geht hervor, daß die bathochrome Verschiebung der p -Banden zugenommen hat und bei Raumtemperatur 1500 cm^{-1} beträgt. Für -180°C ist die Verschiebung geringer, wie die Spalte 7 erkennen läßt. Die geringere bathochrome Verschiebung der p -Banden bei tiefen Temperaturen, die aus der Tab. 2 zu ersehen ist, beruht darauf, daß die bathochrome Verschiebung dieser Banden in Lösung beim Übergang zu tiefen Temperaturen doppelt so groß ist wie beim Festkörper. Dadurch nähern sich die Verschiebungen beider Spektren, so daß für die p -Banden im Festkörper, relativ zur Lösung bei -180°C , eine kleinere bathochrome Verschiebung resultiert. Festkörpervergleichswerte können wir aus Messungen von KORTÜM¹⁵ entnehmen, der eine Anthracenschmelze zwischen zwei Quarzplatten erstarrten ließ und so das Absorptionsspektrum im Bereich der p -Banden vermessen hat. Die Lage der langwelligsten Bande wird von KORTÜM mit 25530 cm^{-1} bei Raumtemperatur angegeben und stimmt mit unserem Wert gut überein. Für einen Naphthalinkristall, in dem Anthracen gelöst war, geben MAIER und WIMMEL die Lage mit 26040 cm^{-1} an¹⁶.

Die Intensität der p -Banden ist im Festkörper bei Raumtemperatur, wie die Abb. 9 deutlich zeigt, gegenüber dem Lösungsspektrum wenig geändert. Als Mittelwert aus mehreren Versuchen ergibt sich für die langwelligste p -Bande bei 25000 cm^{-1} für $\log \varepsilon = 4,0$ bzw. $\varepsilon = 10000$.

¹⁵ G. KORTÜM und G. FINCKH, Z. physik. Chem. B 52 (1942) 263.

¹⁶ W. MAIER und H. WIMMEL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 876.

Zusammenfassend läßt sich über das Festkörperspektrum des Anthracens sagen, daß die bathochrome Verschiebung der p -Banden im Vergleich zum Naphthalin zugenommen hat und daß die β -Bande zu einer kontinuierlichen Absorption entartet ist.

3. Zusammenfassung

Am Beispiel des Naphthalins und Anthracens konnte gezeigt werden, daß die Verwendung dünner Filme zur Messung der Festkörperabsorptionsspektren eine brauchbare Methode darstellt, die sich in Weiterführung dieser Versuche leicht auf mehrere Verbindungsklassen anwenden läßt.

An den Festkörperspektren des Naphthalins und Anthracens lassen sich charakteristische Abweichungen vom Verhalten in Lösung beobachten, die in weiteren Untersuchungen über die Festkörperabsorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe näher untersucht werden sollen.

Herrn Prof. R. SUHRMANN sei an dieser Stelle für das stete Interesse an diesen Arbeiten und wertvolle Diskussionen herzlich gedankt. Ebenfalls auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Geräten und Mitteln für die Durchführung dieser Arbeiten.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Hannover.

The Effect of Grinding on the Structure and Luminescence of Zinc and Zinc-Cadmium Sulphides

By

M. A. SHORT and E. G. STEWARD

With 6 figures

(Received 24. 7. 57)

An investigation has been made of the effects of grinding on the crystal structure and photoluminescence of cubic and hexagonal ZnS - Ag and some members of the hexagonal $(Zn, Cd)S$ - Ag solid solution series.

On grinding ZnS - Ag , the photoluminescence brightness of the hexagonal form was found to drop more rapidly than that of the cubic form. This and the changes in colour that occurred are discussed in terms of the inversion towards a cubic structure which occurs when the hexagonal sulphides are ground. The decrease in brightness of the zinc-cadmium sulphides showed an anomalous behaviour with respect to composition, but an approximately exponential relation between brightness and proportion of residual hexagonal stacking was found to hold for each composition. For a given amount of grinding, the extent of the structural change increased with zinc content and this has been interpreted in terms of the energy differences between the hexagonal and cubic forms of ZnS and CdS .

Die Wirkung eines Zerreibens von kubischem und hexagonalem ZnS - Ag und einiger Vertreter der $(Zn, Cd)S$ - Ag Reihe von festen Lösungen auf die Kristallstruktur und Photolumineszenz dieser Stoffe wurde untersucht.

Beim Zerreiben von ZnS - Ag fiel die Photolumineszenz-Helligkeit der hexagonalen Form rascher ab als die der kubischen Form. Dieser Umstand und die auftretenden Verfärbungen werden im Sinne einer Umwandlung in die kubische Struktur während des Zerreibens der hexagonalen Sulfide diskutiert. Die Helligkeitsverminderung der Zink-Cadmium-Sulfide hängt von der Zusammensetzung in anomaler Weise ab, aber ein näherungsweise exponentieller Zusammenhang zwischen Helligkeit und Anteil von restlicher hexagonaler Packung konnte für jede einzelne Zusammensetzung festgestellt werden. Für einen bestimmten Mahlgrad nahm der Betrag der Strukturänderung mit steigendem Zinkgehalt zu, und dies ließ sich durch die Energiedifferenzen zwischen hexagonaler und kubischer Form von ZnS und CdS deuten.

1. Introduction

Correlations between polymorphism and luminescence have been investigated in a number of different phosphor systems. Zinc and cadmium sulphides, however, have received little attention in this respect, and often no indication has been given of whether the wurtzite (hexagonal) or the blende (cubic) structures have been involved.

These two sulphides and certain other phosphors such as cadmium iodide and silicon carbide have layer structures in which "intermediate" crystal forms can occur. Two basic modes of ordered stacking of the atomic layers normal to the *c*-axis give rise to the cubic and hexagonal polymorphic forms; the intermediate forms arise from disorder in the stacking sequence.

Recent work on the electroluminescence of zinc sulphide^{1, 2} has suggested that disorder may have an effect on its luminescent properties. By measuring changes in luminescence which result from controlled changes of structure, it should be possible to examine more closely the relation between luminescence and crystal structure. Whilst variable ratios of cubic to hexagonal stacking can be produced in zinc sulphide by suitable thermal treatment³, this has not so far been achieved with cadmium sulphide for which firing at both low and high temperatures produces or maintains a hexagonal structure. It is known, however, that the effect of mechanical work on hexagonal zinc and cadmium sulphide phosphors is to alter both their structure and luminescent properties, and it was decided to investigate these effects further.

Zinc and cadmium sulphides can form a continuous solid solution series. They are normally prepared by firing together mechanical mixtures of the two sulphides at temperatures in the region of 900° to 1200°C. Under these conditions the products are well crystallised and have a hexagonal structure. Zinc-cadmium sulphides with a cubic structure have also been reported⁴ and lattice spacings for some of these have been measured by UEHARA and UMEKAWA⁵.

Our preliminary experiments had suggested that the structural stability of hexagonal cadmium sulphide was considerably greater

¹ M. A. SHORT, E. G. STEWARD and T. B. TOMLINSON, *Nature* **177** (1956) 240.

² A. H. McKEAG and E. G. STEWARD, *J. electrochem. Soc.* **104** (1957) 41.

³ A. KREMHELLER, *Sylvania Tech.* **8** (1955) 11.

⁴ British Patent 709831.

⁵ Y. UEHARA and U. UMEKAWA, *J. chem. Soc. Japan* **61** (1940) 553.

than that of hexagonal zinc sulphide. A comparison, therefore, of the effects of grinding on (a) cubic and hexagonal zinc sulphide phosphors, and (b) different members of the hexagonal zinc-cadmium sulphide solid solution phosphor series, should provide an opportunity to ascertain possible relations between the structure and luminescence of these sulphides. The relative stabilities of the cubic and hexagonal forms of zinc and cadmium sulphides can be studied at the same time.

A number of investigations have previously been made into the effects of mechanical work on the luminescence of zinc sulphide phosphors. They can be divided into two categories: the effects of pressure (Druckzerstörung), and the effect of grinding. Whilst the magnitudes of the effects differ considerably, the qualitative changes which occur in the phosphors are similar for both.

The application of pressure on hexagonal $ZnS-Cu$ has been studied by WECKER⁶, who showed a linear relation between the intensity of luminescence and the amount of unchanged hexagonal structure.

The grinding of sulphide phosphors is known to produce a marked reduction in both crystal size and luminescence. The decrease in the intensity of luminescence of the ground phosphor was reported by GISOLF⁷ to depend markedly on the wavelength of the exciting light. BROSER and REICHARDT⁸ have made a quantitative study of the decrease in luminescence and suggested that it was due to lattice deformation which gave rise to radiationless electron transitions. The changes were reported to be too small to be observed by X-rays. On the other hand RIEHL and ORTMANN⁹ say that grinding does not destroy the luminescence centres, but that the effects observed are, except for very small particles, purely optical, and are due to increased scattering caused by the reduction in particle size.

Hexagonal zinc sulphide is known to also undergo a gradual transition to the cubic form when ground¹⁰. An X-ray examination was made by FREY¹¹ of a hexagonal $ZnS-Cu$ phosphor subjected to various degrees of grinding, and he found that there was a progressive change

⁶ F. WECKER, Ann. Physik 42 (1942/43) 561.

⁷ J. H. GISOLF, Physica 6 (1939) 84.

⁸ I. BROSER and W. REICHARDT, Z. Physik 134 (1953) 222.

⁹ N. RIEHL and H. ORTMANN, Ann. Physik 29 (1937) 556.

¹⁰ A. SCHLEEDE and H. GANTZKOW, Z. phys. Chem. 106 (1923) 37.

¹¹ F. FREY, Ann. Physik 2 (1948) 147.

from hexagonal to cubic structure, allied with a decrease in particle size, and a decrease in luminescence: the wavelength of the peak of the emission band increased from 5250 to 5650 Å. The relationship between luminescence and structure was, however, not investigated in detail by FREY.

2. Materials

2.1. Constitution

Five silver activated phosphors of approximately uniform particle size were used. They consisted of cubic and hexagonal zinc sulphides, and three hexagonal zinc cadmium sulphides containing 86, 72 and 20 mol. % zinc sulphide. The phosphors contained 0.01 % Ag (by weight) and were prepared by firing with a magnesium chloride flux at temperatures between 800° and 1150°C.

X-ray diffraction methods were used to confirm freedom from disorder in the sulphides, and to determine the composition of the zinc cadmium sulphides. Compositions were determined by measuring the spacing of the 11.2 reflection on an X-ray Geiger-counter diffractometer; VEGARD's law can be applied - to within 1 or 2 % - to the zinc sulphide/cadmium sulphide system¹².

To enable a comparison to be made of the effects of grinding different phosphors for the same length of time, it was essential that the grinding should be done in a uniform manner. An electrically-driven pestle and mortar was used and equal quantities of the powders were ground dry, in air, for periods of $\frac{1}{2}$, 2, 5, and 10 hours.

Measurements were made of changes in crystal size, crystal structure and luminescence.

2.2 Crystal Size

Crystal size estimations of the phosphors were made using an optical microscope. In addition, a number of the ground phosphors were examined on an RCA electron microscope.

Optical estimations showed that the crystal sizes of the unground powders were in the region of 5 to 15 μ . A slight spread between the different phosphors disappeared as the powders were ground and after grinding for half an hour the average size of all the phosphors was estimated to be in the region of 2 μ . Visual inspection of electron

¹² H. P. ROOKSBY, J. Sci. Inst. 18 (1941) 89.

micrographs (4000 \times) taken of all the phosphors ground for ten hours showed no obvious differences in crystal size. the particles in all samples lying in the region of 0.05 to 1 μ ; many of them appeared to be about 0.2 μ in size.

3. Crystal Structure

Zinc and cadmium sulphides both exist in two main distinct structural forms — cubic and hexagonal. In addition, a number of multi-layered zinc sulphide structures, known as polytypes, have been discovered in nature¹³. These polytypes may be considered as having a crystal structure intermediate between that of the two main forms, and are produced by stacking faults in the hexagonal (00.1) planes at regular intervals throughout the crystal. In synthetic crystals it is found¹⁴ however, that when prepared with an intermediate structure, the stacking faults occur at irregular intervals; the random stacking sequence generated is known as one-dimensional disorder.

The thermodynamically stable form of zinc sulphide at room temperature has the cubic structure; the hexagonal polymorph — the high temperature form — is metastable at room temperature¹⁵. The thermodynamic transition temperature was given as 1020°C by ALLEN and CRENSHAW¹⁵. Suitable thermal treatment can be employed to convert one form to the other, slow cooling from temperatures above 1020°C producing cubic, and fast cooling producing hexagonal. The application of mechanical work, such as static pressure or grinding, as already mentioned, produces a conversion of the hexagonal structure to the cubic.

Hexagonal cadmium sulphide is more stable relative to the cubic form than hexagonal zinc sulphide. It cannot be converted to the cubic structure by thermal treatment, although the cubic form can be synthesised by precipitation¹⁶. Heating at relatively low temperatures converts cubic to hexagonal, and neither single crystals nor a well crystalline powder of cubic structure have been synthesised, although natural crystals of cubic cadmium sulphide have been des-

¹³ C. FRONDEL and C. PALACHE, *Science* **107** (1948) 602; *Amer. Mineral.* **35** (1950) 29.

¹⁴ A. BROWN and E. G. STEWARD (unpublished work).

¹⁵ E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW and H. E. MERWIN, *Amer. J. Sci.* **34** (1912) 341.

¹⁶ W. O. MILLIGAN, *J. physic. Chem.* **38** (1934) 797.

cribed¹⁷. As grinding the hexagonal form has been stated¹⁸ to result in the production of a certain amount of cubic stacking, the cubic structure may well be the thermodynamically stable form at room temperature.

Whilst it has been suggested by STROCK¹⁹ that the thermal transformation of hexagonal zinc sulphide to cubic may be by way of various polytypes, the transformation by grinding is by way of random disorder, produced by movement of the atoms within the (00.1) planes. The random disorder produced in the phosphors can be most usefully considered quantitatively in terms of overall percentage of hexagonal (or cubic) stacking.

3.1. Measurement of Hexagonal Stacking

Method

SMITH²⁰ and WECKER⁶ have both suggested methods using the relative intensities of certain X-ray powder reflections for evaluating the ratio of hexagonal stacking to cubic stacking in zinc sulphide. SMITH considers the X-ray reflections that should be obtained from a number of different polytypes (Figure 1), and as a result of this study he suggests a relation between the ratio of the integrated intensities in the region of the 10.0 and 00.2 reflections and the relative amounts of cubic and hexagonal stacking.

Two modifications have been made to SMITH's method. Firstly, the diffraction patterns that SMITH suggests to be typical of polytypes or mixtures of polytypes are not given by zinc sulphide in which random disorder has been induced by mechanical work (Figure 1) or thermal treatment, and the intensities of the X-ray reflections have consequently been integrated over slightly different θ ranges. Secondly, the relation between the ratio of the integrated intensities and the proportion of hexagonal stacking is based on the 10.0/00.2 intensity ratio for hexagonal zinc sulphide. Whilst this was derived theoretically by SMITH considering the crystals as being " $\frac{2}{3}$ perfect", they should, for powder analysis, have been considered as "ideally imper-

¹⁷ R. J. TRAILL and R. W. BOYLE, *Amer. Mineral.* **40** (1955) 555.

¹⁸ E. ZIELINSKY, *Roczniki Chem.* **27** (1953) 207.

¹⁹ L. W. STROCK, *Sylvania Tech.* **8** (1955) 71.

²⁰ F. G. SMITH, *Amer. Mineral.* **40** (1955) 658.

fect"; a calculation on this basis gives an intensity ratio that is in good agreement with the observed ratio²¹, and this value has been used in the present work.

The method has been adapted to the zinc cadmium sulphides by ascertaining the relation between the intensity ratio and the hexagonal to cubic stacking ratio for zinc sulphide and for cadmium sulphide in

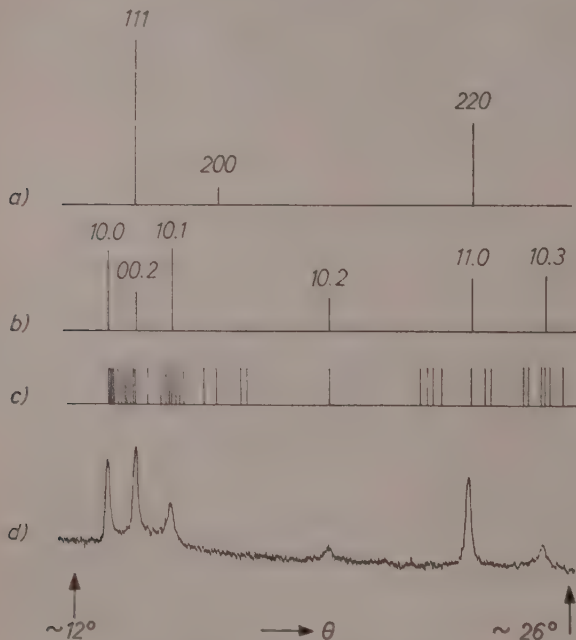


Fig. 1. (a) Positions and intensities for low-angle reflections from cubic ZnS. (b) the same for hexagonal ZnS. (c) positions given by SMRTH for reflections from various ZnS polytypes. (d) microdensitometer trace for hexagonal ZnS after grinding for 2 hours.

the manner outlined above, and interpolating on a linear basis. Calculations and measurements on a zinc cadmium sulphide of intermediate composition confirmed that the intensities did vary linearly.

The method will be described in detail elsewhere.

²¹ M. A. SHORT and E. G. STEWARD, *Acta Cryst.* 8 (1955) 733.

Results

The percentage of residual hexagonal stacking remaining in the various phosphors after grinding are shown in Figure 2. Cubic zinc sulphide displayed no evidence of a transformation to the hexagonal structure even after very prolonged grinding. For the phosphors originally hexagonal, it can be seen that the proportion of hexagonal stacking decreased as grinding was continued. This is equivalent to the proportion of cubic stacking increasing with time.

For a given period of grinding, the amount of change is higher in the phosphors with higher zinc content. Subsequent to the first half hour of grinding the rate of introduction of cubic stacking in each phosphor was directly proportional to the fourth power of the fraction of residual hexagonal stacking.

The disorder introduced by grinding the hexagonal sulphides was not likely to have arisen from localised heating effects associated with the grinding, since were this so, a partial inversion of the cubic form would have been expected, also, on grinding.

3.2. Discussion

Stability of the structures

Reactions involving solids, are in general, too complex to be considered by the methods of chemical kinetics. The decomposition of a single solid, however, has well-defined kinetic characteristics.

The transformation, by grinding, from hexagonal stacking to cubic stacking in hexagonal zinc cadmium sulphides can be regarded as a decomposition process, the rate of "decomposition" of hexagonal stacking being a function of the hexagonal stacking (H) remaining at time (t):

$$-dH/dt = kH^n.$$

Analysis of the results shows that n is high and ≈ 4 .

Extrapolation of the graphs shown in Figure 2 (b) suggests, and experiment confirms, that disorder can be introduced into hexagonal cadmium sulphide by grinding. This is contrary to the statement by DORNBERGER-SCHIFF²² but supports the observations of ZIELINSKI¹⁸. Cadmium sulphide is, however, considerably more resistant to the change than zinc sulphide. This is only to be expected as the thermal inversion from cubic to hexagonal is more readily achieved in cadmium sulphide. It is well known, however, that zinc sulphide has a greater

²² K. DORNBERGER-SCHIFF, *Acta Cryst.* **9** (1956) 593.

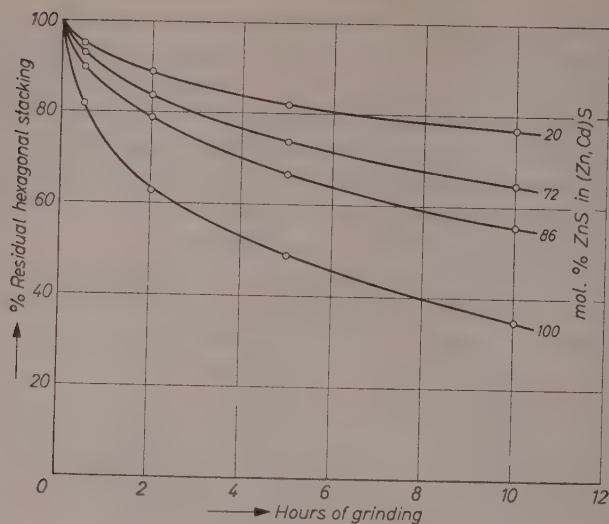


Fig. 2a

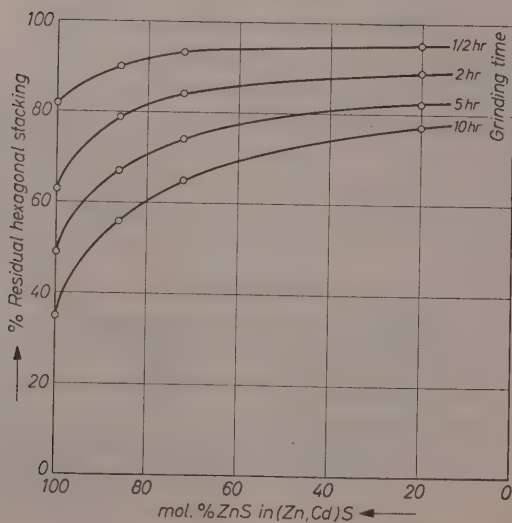


Fig. 2b

Fig. 2. Percentages of residual hexagonal stacking after grinding the Zn/Cd sulphides, (a) variation with grinding time, (b) variation with composition

(non-structural) stability (e. g. higher sublimation temperature) than cadmium sulphide, and consequently the experimental observations suggest that there is a smaller energy difference between the cubic and hexagonal forms of cadmium sulphide than of zinc sulphide. The thermodynamically stable form of cadmium sulphide at room temperature will, like zinc sulphide, have a cubic structure, but the hexagonal form will be only slightly metastable.

The results obtained on the grinding of hexagonal zinc sulphide, together with the results obtained by others (e. g. FREY¹¹), are in disagreement with those recently reported by SMITH²³, who claimed that grinding from 40 mesh to 500 mesh produced no structural change. He found however, that "impact comminution" would not only introduce a high proportion of cubic stacking (in his experiments 61% after 300 blows) into hexagonal zinc sulphide, but would also introduce a considerable proportion of hexagonal stacking (24% after similar treatment) into cubic zinc sulphide. Whilst our experiments have concerned grinding and not hammering, some comparison can be made, because after grinding hexagonal zinc sulphide for 10 hours, 65% of cubic stacking had been introduced, and this is of the same order as the value SMITH obtains after 300 blows. After grinding cubic zinc sulphide for a similar length of time, unlike SMITH, we could find no indication of any introduction of hexagonal stacking.

SMITH concludes from his experiments that impact grinding at room temperature, of either cubic or hexagonal zinc sulphide leads to a randomised structure, having an equilibrium on the cubic side of equality (presumably between 24% and 39% of hexagonal stacking). This, he claims, is substantiated by a qualitative consideration of the free energies. Further, he argues²⁰ that the randomness increases as the temperature decreases.

It is, however, possible to make an approximate quantitative calculation of the hexagonal-cubic equilibrium stacking ratio for zinc sulphide at 25°C, based on known thermodynamic data²⁴.

In the "reaction":

ZnS (hexagonal) \rightleftharpoons ZnS (cubic), the equilibrium constant K , is given by the expression

$$-\Delta F = RT \log_e K,$$

²³ F. G. SMITH and V. G. HILL, *Acta Cryst.* **9** (1956) 821.

²⁴ F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE and I. JAFFE, N. B. S. Circular No. 500 (1952).

where F is the Gibbs free energy. Now for cubic ZnS , $\Delta F_0 = -47.4$ kcal per mole at $25^\circ C$. and a comparison of ΔH_0 for hexagonal ZnS with the values of ΔH_0 and ΔF_0 for hexagonal ZnO and hexagonal CdS , suggests that ΔF_0 for hexagonal ZnS is approximately 43 kcal per mole at $25^\circ C$.

Thus, for the transformation, hexagonal \rightarrow cubic, $-\Delta F \simeq 4.4$ kcal per mole, and $K \simeq 1700$, i. e. there is approximately 0.06 % of hexagonal stacking in zinc sulphide in thermodynamic equilibrium at room temperature.

The variation of K , with temperature, is given by VAN'T HOFF's isochore

$$\frac{\partial \log_e K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

For the hexagonal \rightarrow cubic inversion, ΔH is negative and therefore K increases with decreasing temperature. Thus at lower temperatures the proportion of hexagonal stacking present at equilibrium decreases; this is again in contradiction to SMITH²⁰.

We conclude, then, that the equilibrium form of zinc sulphide at room temperature has an essentially cubic structure, and that the grinding at room temperature of the thermodynamically unstable hexagonal form tends to transform it to cubic, and not to rearrange the layers on a statistical basis, as suggested by SMITH²³. The experimental results are in accord with this because saturation in the region of 30 % hexagonal stacking is not found [Figure 2 (a)]. Since, the rate of introduction of cubic stacking is proportional to the fourth power of the residual hexagonal stacking, the cubic end-state will be most difficult to achieve, and this again is shown by the experimental graphs.

Earlier it was deduced that hexagonal and cubic cadmium sulphides have a smaller energy difference than the zinc sulphides; consequently the equilibrium amount of hexagonal stacking should be greater in cadmium sulphide at room temperature than in zinc sulphide. As, however, no structural change was detected on grinding cubic cadmium sulphide, the equilibrium amount of hexagonal stacking, though higher than for zinc sulphide, is still quite low and below the limit of detection.

4. Luminescence: Spectral Energy Distributions

Spectral energy distributions of the luminescence were made for all the ground and unground phosphors on a Hilger monochromator. The phosphors were excited by a stabilised Osram "Black Lamp"

producing substantially 3650 Å radiation. The luminescence was, depending upon its wavelength, detected by an RCA 931A or 1P22 photomultiplier tube.

Brightness

The spectral energy distributions were measured as energy (arbitrary units) emitted per 1 Å band; the peak value was taken to be the "brightness" of the phosphor. The brightness of the unground and ground phosphors is shown in Figure 3 (a).

The relative brightness of the ground phosphors is shown in Figure 3 (b). Here, the initial brightness of the unground phosphors has been normalised to 1, as it is then easier to see the way in which the luminescent intensity of the different phosphors decreases with grinding.

Wavelength

The peak wavelengths of the luminescence for the unground hexagonal zinc and zinc-cadmium sulphide phosphors are shown in Table 1, and for the ground and unground cubic and hexagonal zinc sulphide phosphors in Table 2. The values given in Table 2 for the unground hexagonal and cubic materials are both 45 Å greater than those reported by FONDA²⁵.

Table 1. Peak wavelengths for unground phosphors

Mol. % ZnS	100	86	72	20
λ peak Å	4400	4850	5370	6850

Table 2. Peak wavelengths for ground ZnS

Grinding time (hrs)	0	¹ / ₂	2	10
Cubic ZnS	4495	4500	4515	4520 Å
Hexagonal ZnS	4395	4410	4430	— Å

It can be seen that the peak wavelength of the hexagonal zinc sulphide increases more rapidly with grinding than that of the cubic material.

It was not possible to measure accurately the small shifts in the peak wavelengths of the other ground phosphors, which have a "redder" luminescence.

²⁵ G. R. FONDA, Solid Luminescent Materials, Cornell Symposium, 1946, pub. Wiley, 1948.

5. Discussion

5.1. Zinc Sulphide

In the work that has previously been reported on the diminution of luminescence of zinc sulphide caused by grinding, the two structural forms were not considered in relation to one another. In this section it is proposed to make this comparison.

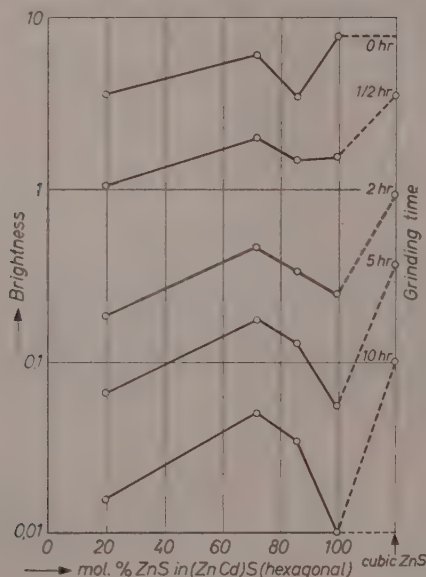


Fig. 3a

On grinding the two structural modifications of zinc sulphide, it is reasonable to assume that the main difference will be the gradual introduction of cubic stacking into the hexagonal form, whilst in the cubic form the cubic stacking is maintained. The differences then, between the luminescence of the ground hexagonal and the ground cubic zinc sulphides should be attributable to this structural change. The two aspects to be considered are colour (i. e. peak wavelength) and brightness.

Wavelength

Measurements on the cubic phosphor show an increase in peak wavelength with grinding time. Since there is no 1-dimensional disorder effect introduced when cubic material is ground, the wave-

length change must be associated with some other factor. This factor may be assumed to be common to both the hexagonal and the cubic phosphors.

When the hexagonal phosphor is ground, the peak wavelength increases more rapidly than for the cubic phosphor and the additional shift would appear to be associated with the structural changes.

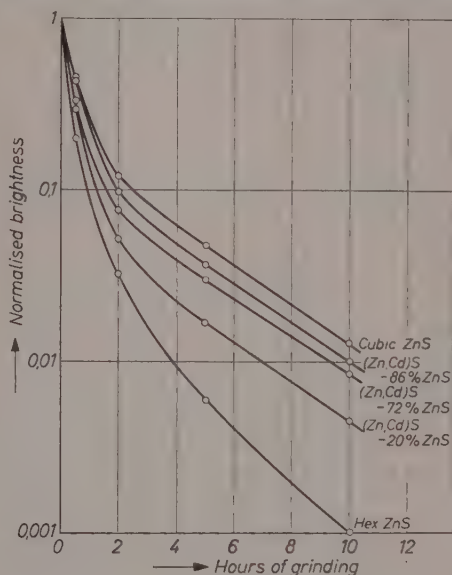


Fig. 3b

Fig. 3. (a) The relative brightness of the Zn/Cd sulphides, is shown in relation to their composition for the unground phosphors, and for the various times of grinding, (b) decrease in (relative) photoluminescent brightness under 3650 Å on grinding the five phosphors

Since the peak wavelength changes towards that associated with the cubic phosphor, it may be that the regions of cubic stacking produced behave as a cubic phosphor. The effect is less than that expected for a direct proportionality and this suggests that the brightness of the newly formed cubic component is not as high as that for a cubic phosphor ground to the same extent. This is in accord with the observation (Figure 4) that the cubic stacking introduced in grinding is of very short range (i. e. small crystal size) and smaller than that produced by grinding an initially cubic sample.

Brightness

In addition to the change in peak wavelength which occurs when a cubic zinc sulphide phosphor is ground, there is also a reduction in brightness. This effect is common to most phosphors and is not associated with any special structural changes such as one-dimensional disorder.

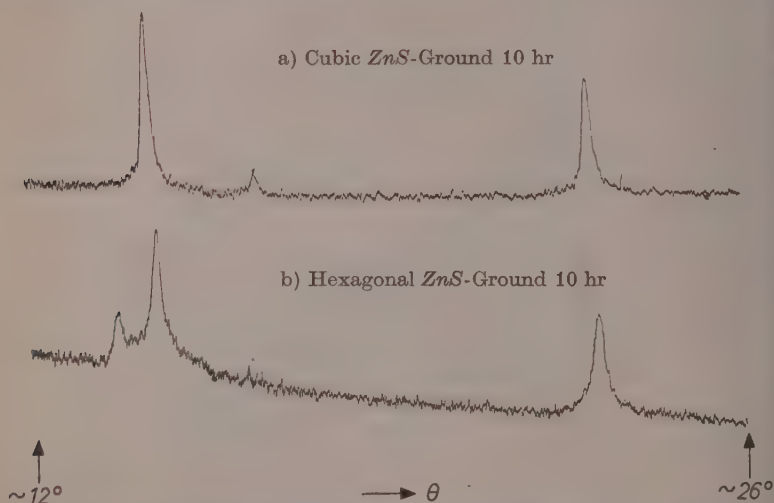


Fig. 4. Microdensitometer traces of X-ray powder photographs of ground ZnS .

In Figure 3 (b) it is seen that, compared with the cubic phosphor, the drop in brightness of the hexagonal phosphor is greater. Thus for both brightness and wavelength there is an additional effect due to the structural changes which occur when the hexagonal material is ground.

Figure 5 shows the increase, after various times of grinding, in the brightness ratio of the ground cubic to the ground hexagonal phosphor as a function of hexagonal stacking remaining in the latter. The relationship is approximately exponential and it is interesting to note that a 50% drop in relative brightness occurs when only 17% cubic stacking has been introduced.

The results are to be compared with those given by WECKER⁶, who reported a linear relationship between brightness and change of structure resulting from *Druckzerstörung*.

The introduction of stacking disorder must destroy the luminescence centres of the hexagonal phosphor. NAGY has suggested²⁶ that periodicity of electron density is a condition for a compound to be a phosphor; in zinc sulphide the periodicity consists of layers of sulphur atoms and it may be significant that it is this periodicity which is specifically destroyed when hexagonal zinc sulphide is ground.

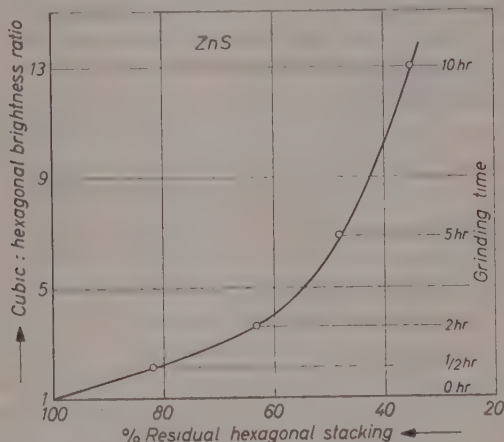


Fig. 5. The luminescence brightness ratio of cubic ZnS -Ag to hexagonal ZnS -Ag after various times of grinding is shown in relation to the percentage of hexagonal stacking remaining

The observations on wavelength change have suggested that the cubic structure formed as a result of grinding may be luminescent. The total drop in brightness would thus be the difference between the drop due to the destruction of centres in the hexagonal phosphor, and the formation of centres in the cubic arrangement.

5.2. Zinc-Cadmium Sulphides

Wavelength

For unground $(Zn, Cd)S$ phosphors, there was an almost linear relationship between peak wavelength and proportion of zinc sulphide. This is in agreement with the findings of a number of other investigators.

²⁶ R. NAGY, Solid Luminescent Materials, Cornell Symposium, 1946, pub. Wiley, 1948.

Brightness

Figure 3 (a) shows the brightness of each of the $(Zn, Cd)S$ phosphors after the different times of grinding. The relative position of cubic zinc sulphide for each time of grinding is also shown.

It can be seen that the decrease in brightness on grinding is greater for all the hexagonal phosphors, whether they contain cadmium or not, than for cubic zinc sulphide. This supports the views expressed earlier concerning the additional drop in brightness when the initial material has the hexagonal structure.

The next noteworthy feature of the results shown in Figure 3 (a) is the anomaly in brightness in the region of 86 % (mol) ZnS . No attempt has been made to locate the exact position, and the points shown correspond solely to the particular compositions studied.

The occurrence of an anomaly in the luminescent properties of the unground $(Zn, Cd)S$ series in the region of 80 % ZnS has been observed by others^{27, 28, 29}. LEVERENZ²⁸ has suggested that the effect is due to a "crystallization strain point" at this composition. Since the variation of peak wavelength with molecular composition is closely linear, the anomaly appears to involve only brightness and not wavelength. Thus the effect is not due to the constitution of the centres. Furthermore, experiment showed that the anomaly is not due to the variation of reflectance with composition³⁰. It would seem therefore, that the factor involved is the number of active centres.

Figure 3 (a) also shows that the relative brightness in the region of 86 % ZnS changes abnormally on grinding. Measurements on the disorder introduced in this solid solution series show [Figure 2 (b)] no abnormality in the introducability of disorder at any of the compositions studied. Thus, either the effect of this disorder on the luminescence centres is abnormal, or the anomalous behaviour originates with some other factor such as the effect of grinding (other than the introduction of disorder) in this particular composition region.

In Figure 6 relative brightness of the ground phosphors is shown plotted for each composition against the proportion of residual hexa-

²⁷ H. W. LEVERENZ, *J. opt. Soc. America* **30** (1940) 309.

²⁸ H. W. LEVERENZ, *Solid Luminescent Materials*, Cornell Symposium, 1946, pub. Wiley, 1948.

²⁹ G. DESTRIAU, *J. de Phys.* **17** (1956) 734.

³⁰ J. A. FRYER, Private Communication.

gonal stacking. It can be seen that the relationships are all exponential. Thus, whilst at $\sim 86\%$ ZnS there is an anomaly in brightness, the brightness still follows an exponential.

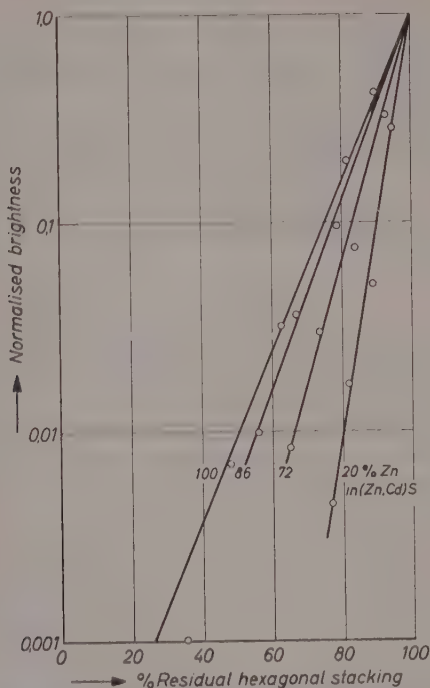


Fig. 6. Shows the brightness of each phosphor (normalised to 1 for the unground state) as a function of the percentage of hexagonal stacking remaining after various times of grinding

Acknowledgements

Acknowledgements are made to A. H. McKEAG who was responsible for the preparation of the phosphors, and to J. A. FRYER for the luminescence measurements.

Research Laboratories of The General Electric Company Limited,
Wembley, England

Stability of metal complexes in solution

I. A Spectrophotometric Study, and its Application to Ferric-Sulphosalicylic Acid Complexes

By

B. N. MATTOO

(Received 19. 8. 57)

A precise and general method of determining stability constants of metal complexes in solution involving stepwise equilibria, is described. The extinction coefficients of the complex species, or the free ligand concentration need not be determined experimentally. An alternative method, which is possible in special cases, makes use of the well separated equilibria resulting in various isobostic families of curves. Use is made of Varelle's data¹ in the application of these methods to the study of ferric-sulphosalicylic acid complexes.

The step-wise equilibria involved in metal complex formation in aqueous solution have mostly been studied by the familiar BJERRUM-CALVIN titration technique, which consists in determining the bound ligand concentration, essentially in terms of the total metal ion and the total ligand concentrations. The successive formation constants can be evaluated from the knowledge of the BJERRUM formation function, \bar{n} , which is the ratio of the bound ligand to the total metal ion present. When, however, complex formation takes place at low p_H , the values of \bar{n} obtained may be appreciably in error (HOLMES and CRIMMIN²). Photometric methods are precise and convenient, and capable of further development. Considerable amount of work has been done utilizing the photometric technique, and most of it deals with a single equilibrium at a time. The more interesting works reported in recent years are those of VAREILLE¹, ÅGREN³ and JANSSEN⁴, where references to earlier photometric work have been cited. ÅGREN considers one step

¹ L. VAREILLE, Bull. soc. Chim. France **1955**, 870; 872.

² F. HOLMES and W. R. C. CRIMMIN, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1175.

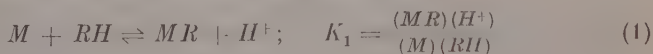
³ A. ÅGREN, Acta chem. scand. **9** (1955) 39; **8** (1954) 266; 1059.

⁴ M. J. JANSSEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75** (1956) 1397.

at a time. VAREILLE's method requires well-defined isobestic points, especially in the evaluation of the first constant; furthermore, the evaluation of the p_H at which the concentration of the two complexes concerned is equal is rather uncertain and this introduces large uncertainty in the particular stability constant, as can be seen from VAREILLE's value for pK_3 in ferric-sulphosalicylic acid complex which is reported within $\pm 0.5 pK$ units. The occurrence of well defined isobestic points, however, is a pointer to well-separated equilibria, and one is not unjustified in treating the equilibria separately in such cases. JANSSEN's method developed for two steps involves the knowledge of the extinction coefficients of different complex species. The author admits that the measurement of the extinction coefficients of the complexes in general may not be possible.

Based on the author's earlier work⁵ on dissociation and hydrolysis equilibria, a precise and general method for determining successive stoichiometric stability constants without having to determine the extinction coefficients of various complex species, or the free ligand concentration, is described in the present paper. VAREILLE's absorption data at different p_H for the ferric-sulphosalicylic acid system, which involves 3 main equilibria is used to illustrate the method suggested.

We consider the following step-wise equilibria:

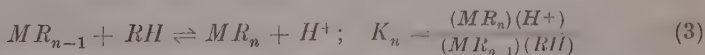


$(\epsilon_0, c_0) \quad (\epsilon_1, c_1)$



(ϵ_2, c_2)

... ..



(ϵ_n, c_n)

Here, M denotes the metal ion; RH , the ligand; K 's the successive stoichiometric formation constants. The charges on the metal ion and the complexes and the activity coefficients have, for simplicity, been deleted. It is ordinarily possible to estimate the activity coefficients

⁵ B. N. MATTOO, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 1462; **53** (1957) 760; and in press. Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 232.

and correct the K 's to the thermodynamic values^{6,7}, but in the case of highly charged species or high ionic strength it is not possible to estimate these with any certainty.

Now the optical density, D_i , for a path length l cm of a particular i -th solution of H^+ -ion activity a_i , containing a total metal ion concentration, C_M , and total ligand concentration, C_A , corrected for buffer and solvent is given by:

$$D_i = l[(\epsilon_0 c_0 + \epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_n c_n) + \epsilon_{RH}(RH)^*] \quad (4)$$

where ϵ 's are respective molar extinction coefficients and c 's the molar concentrations. ϵ_{RH} is the apparent molar extinction coefficient of the dissociable ligand at the given p_H , which can easily be found by an independent experiment. $(RH)^*$ is the concentration of free ligand in whatever state of dissociation. In most of the cases, $\epsilon_{RH} = 0$ in the wavelength range where the complexes are studied and therefore this term is deleted.

It can be shown that:

$$D_i = \frac{\left[D_0 + D_1 \cdot \frac{K_1(RH)}{a_i} + D_2 \cdot \frac{K_1 K_2 (RH)^2}{a_i^2} + \dots + D_n \cdot \frac{K_1 K_2 \dots K_n (RH)^n}{a_i^n} \right]}{\left[1 + \frac{K_1(RH)}{a_i} + \frac{K_1 K_2 (RH)^2}{a_i^2} + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n (RH)^n}{a_i^n} \right]} + \epsilon_{RH}(RH)^* \quad (5)$$

We arrange our conditions in such a way that we need not experimentally evaluate the free ligand concentration (RH) . To do this, we take a large excess, say fifty fold, of the ligand; then to a first approximation $(RH)^* \approx C_A$. The unknowns in equation (5) are D_1, D_2, \dots, D_n , the optical densities of the respective species at a total concentration C_M , and K_1, K_2, \dots, K_n . To evaluate K 's, which we are primarily interested in, we are required to solve $2 \times n$ simultaneous eqns. for n unknowns (K_1, K_2, \dots, K_n), utilizing data for the same $C_M C_A$ solution but at $2n$ different p_H 's. With the values of K 's obtained in the first approximation, one can readily calculate free (RH) concentration, this being given by:

$$(RH)^* = C_A - (c_1 + 2c_2 + \dots + nc_n). \quad (6)$$

This value of (RH) is now substituted in eqn. (5) and the simultaneous eqns. resolved to give the precise value of K 's. In practice

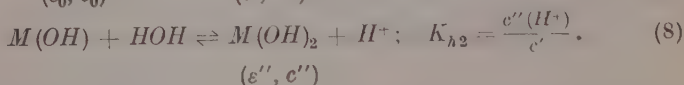
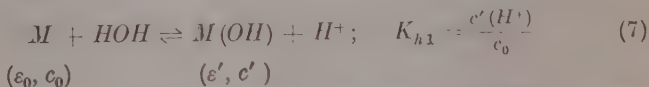
⁶ J. KIELLAND, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1675.

⁷ H. M. IRVING and (Mrs.) H. S. ROSOTTI, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2904.

(vide infra) the second approximation is sufficiently accurate for all practical purposes. A third approximation wherever tried hardly changes the value of (RH) significantly. For a 50:1 ratio of total ligand to total metal ion, the values of 3 successive pK 's (a number which we may meet with ordinarily) got by first approximation are only slightly different from the true values (by ~ 0.01 – 0.03 pK units).

Needless to say the p_H 's utilized should cover all the stages of complex formation; this can be readily checked by a preliminary experiment.

Very often there are side equilibria, chiefly hydrolysis, which need be taken into consideration. For simplicity we assume two stages of hydrolysis of M to $M(OH)$ and $M(OH)_2$:



The same treatment can be extended to higher hydroxyl complexes if necessary. Now eqn. (4) will be modified by adding the term $(\varepsilon'c' + \varepsilon''c'')$, with corresponding changes in equation (5).

With these considerations in mind the general equation utilized for Fe^{3+} -sulphosalicylic acid (RH_3) complexes is:

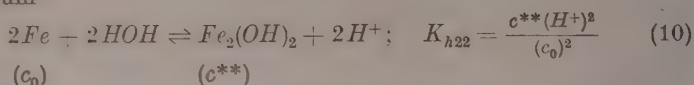
$$D_i = \frac{\left[D_1 \cdot \frac{K_1(RH^2-)}{a_i} + D_2 \cdot \frac{K_1K_2(RH^2-)^2}{a_i^2} + D_3 \cdot \frac{K_1K_2K_3(RH^2-)^3}{a_i^3} \right]}{\left[\left(1 + \frac{K_{h1}}{a_i} + \frac{K_{h1}K_{h2}}{a_i^2} \right) + \frac{K_1(RH^2-)}{a_i} + \frac{K_1K_2(RH^2-)^2}{a_i^2} + \frac{K_1K_2K_3(RH^2-)^3}{a_i^3} \right]} \quad (9)$$

In framing eqn. (9) we have taken $\varepsilon_{RH} = 0$ in the wavelength range studied; $\varepsilon_0, \varepsilon', \varepsilon''$ are also negligible⁸ in comparison with $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, hence justifiably deleted in the numerator of the R. H. S. of the equation. The hydrolysis correction factor, hereafter called $\beta_i = [1 + (K_{h1}/a_i) + (K_{h1} \cdot K_{h2}/a_i^2)]$, was justified because in the concentration range of $Fe(III)$ ion, 10^{-4} M , studied here, polynuclear hydroxyl complexes need not be taken into consideration. The latter have to be considered in the concentration range 10^{-3} to 10^{-2} M or above for $Fe(III)$ ⁹.

⁸ E. RABINOWITCH and W. H. STOCKMEYER, J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 335.

⁹ R. M. MILBURN and W. C. VOSBURGH, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 1352.

Should a study at a higher $C_{M=Fe}$ be necessary, we can take the equilibrium

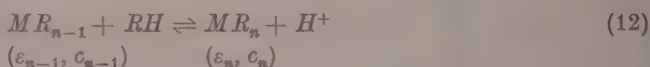


into consideration. This will modify the β_i term to

$$\beta_i = \left[1 + \frac{K_{h1}}{a_i} + \frac{K_{h1}K_{h2}}{a_i^2} + \frac{2K_{h22} \cdot c_0}{a_i^2} \right]. \quad (11)$$

This can be evaluated only after the 1st approximate value of K 's is obtained and therefrom the free ferric ion concentration, c_0 . The modified β_i term, and (RH) by second approximation will enable us to determine the true stoichiometric K 's as indicated above.

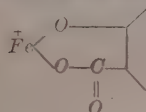
The treatment is much simplified in well-separated equilibria resulting in various isobestic families of curves. Let $\varepsilon_{MR_{n-1}} = \varepsilon_{MR_n}$ for the particular family at the given isobestic point. We assume the following general isolated equilibrium.



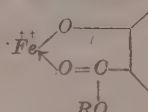
$$\text{Now, } D_i = l [\varepsilon_{n-1}c_{n-1} + \varepsilon_n c_n] = \frac{\left[D_{n-1} + D_n \cdot \frac{K_n(RH)}{a_i} \right]}{\left[1 + \frac{K_n(RH)}{a_i} \right]} \quad (13)$$

for a non-absorbing ligand. (If $\varepsilon_{RH} \neq 0$, eqn. (13) can suitably be modified). Eqn. (13) can now be solved for K_n utilizing data at 3 different p_H 's (there being 3 unknowns). The hydrolysis equilibria, which may be superposed on the main equilibrium (12), can be accounted for by modifying the denominator in eqn. (13) by a suitable β_i factor (vide infra).

A word about ferric-sulphosalicylate 1 : 1 complex before proceeding with the application of the proposed method to the system. Earlier workers^{1, 3, 10} have formulated the complex as (I). SIDGWICK¹¹, however, gives the structure (II) to all salicylate complexes, whether



(I)



(II)

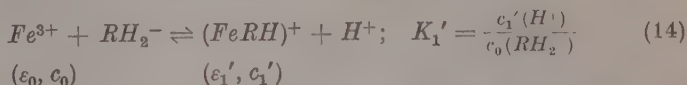
$R = H$ or alkyl

¹⁰ C. BERTIN-BATSON, Ann. chim. 7 (1952) 481.

¹¹ N. V. SIDGWICK, The Chemical Elements and their Compounds. Oxford, At the Clarendon Press, 1950, Vol. II, p. 1363.

those of the acid or the ester. This view would necessitate taking into consideration two complexes for 1:1 ferric-sulphosalicylic acid stoichiometry, viz. FeR and $(FeRH)^+$. VAREILLE's data¹ which shows a well-defined isobestic point at $\lambda \sim 549 \text{ m}\mu$ where $\epsilon_1 = \epsilon_2$, bears no evidence to the formation of $(FeRH)^+$ complex. This isobestic point could, however, still be obtained if at this λ , $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_{(FeRH)^+}$.

This, as well as the formation of $(FeRH)^+$ is ruled out, when the equilibrium



was taken into consideration along with FeR and FeR_2^{3-} equilibria in the proper p_H range (p_H 1.12–4.94; FeR_2^{3-} at the latter p_H is $\sim 0.65\%$, vide infra) and an equation similar to (9) framed and solved for K 's. This gave negative results. Thus in salicylic acid derivatives, Fe^{3+} is bound to the phenolic $-OH$ as well as the carboxylic $-OH$ both, due to the proximity of the two groups. Complex formation with phenolic $-OH$ can, however, take place in the absence of $-COOH$ or when it is protected, say by esterification.

The data carefully read from VAREILLE's curves, which were used for subsequent calculations, and the results with various treatments are outlined as under. The fair agreement between results at various $\lambda\lambda$ indicates that the curves have been read with reasonable accuracy. The $\lambda\lambda$ used for the calculations were so chosen as to be away from the isobestic point(s) concerned.

Evaluation of K_1, K_2, K_3

Data at 500 $m\mu$ for curves at p_H 's 1.12 (fig. 1, p. 873, VAREILLE¹), 2.6, 3.05, 3.9, 6.7, 7.6 (fig. 1, p. 871, VAREILLE¹) which were utilized, are given in table 1.

Table 1

p_H	(RH_2^-)		D_λ 500 $m\mu$	$\beta_i = \left[1 + \frac{K_{A1}}{a_i} + \frac{K_{A1}K_{A2}}{a_i^2} \right]$
	1st approxim.	2nd approxim.		
1.12	$0.8937 \cdot 10^{-4}$	$0.8808 \cdot 10^{-4}$	0.288	1.029
2.6	$1.773 \cdot 10^{-3}$	$1.732 \cdot 10^{-3}$	0.432	2.032
3.05	$0.3038 \cdot 10^{-2}$	$0.2954 \cdot 10^{-2}$	0.507	4.664
3.9	$0.4583 \cdot 10^{-2}$	$0.4412 \cdot 10^{-2}$	0.642	77.44
6.7	$0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.4765 \cdot 10^{-2}$	0.544	$2.342 \cdot 10^7$
7.6	$0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.4719 \cdot 10^{-2}$	0.371	$1.477 \cdot 10^9$

(RH^{2-}) values in the first approximation were obtained from the total ligand concentration, C_A , by using the relation:

$$(RH^{2-})_i = C_A \left/ \left[1 + \frac{a_i}{K_a'} + \frac{K_a}{a_i} \right] \right. \quad (15)$$

where K_a' and K_a are dissociation constants for the $-COOH$ and $-OH$ groups of the ligand respectively. pK_a' was taken as 2.86¹ and pK_a as 11.74¹². Although the reliability of the latter value is not certain, considering the fact that ÅGREN's data¹² for phenol and salicylic acid pK_a 's are considerably at variance with the values reported by various authors¹³⁻¹⁵, yet a re-determination was not necessary in view of comparatively lower p_H 's used throughout, except in one instance (p_H 10.3) where the dissociation of $-OH$ has just started. The results with the p_H set including this p_H were however confirmed by taking another set excluding it. K_{h1} was taken to be $2.22 \cdot 10^{-3}$ (cf. MILBURN and VOSBURGH's value⁹ at $I = 0.25$; VAREILLE's data is at the same I). K_{h2} was taken as $4.2 \cdot 10^{-4}$ (cf. ARDEN¹⁶). The correction factor β_i in table 1 though apparently large at higher p_H values, yet in effect it is only a minor correction factor. The magnitude of β_i is relative to the free Fe^{3+} ion concentration, which is exceedingly small at these p_H 's. Eqn. (9) in its simplified form was utilized, viz;

$$(D_i \alpha_i^2) x_1 + (D_i \alpha_i) x_2 + (D_i) x_3 - \alpha_i^2 p - \alpha_i q - r = -D_i \beta_i \alpha_i^3. \quad (16)$$

Here x_1, x_2, x_3 are overall constants, equal to $K_1, K_1 K_2$ and $K_1 K_2 K_3$ respectively; $\alpha_i = a_i / (RH^{2-})_i$; p, q and r are equal to $D_1 x_1, D_2 x_2$ and $D_3 x_3$ respectively. The results with equation (16) are given as under:

	With (RH^{2-}) 1st approxm.	With (RH^{2-}) 2nd approxm.
pK_1	- 3.35	- 3.35 ₅
pK_2	+ 0.73 ₅	+ 0.73
pK_3	+ 4.66	+ 4.63

(RH^{2-}) was estimated in the second approximation as:

$$(RH^{2-}) = [C_A - (c_1 + 2c_2 + 3c_3)] \left/ \left[1 + \frac{a_i}{K_a'} + \frac{K_a}{a_i} \right] \right. \quad (17)$$

c_1, c_2, c_3 were estimated from K values obtained in the first approximate

¹² A. ÅGREN, Acta chem. scand. **9** (1955) 49.

¹³ A. I. BIGGS, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 35.

¹⁴ C. T. ABICHANDANI and S. K. K. JATKAR, J. Ind. Inst. Sci. **21 A** (1938) 417.

¹⁵ A. V. WILLI and J. F. STOCKER, Helv. chim. Acta **38** (1955) 1279.

¹⁶ T. V. ARDEN, J. chem. Soc. [London] **1951** 350.

evaluation. Knowing that $C_{Fe} = c_0 + c' + c'' + c_1 + c_2 + c_3$, general expressions such as

$$c_1 = C_{Fe} \left[1 + \frac{K_{A1}}{K_1(RH^{2-})} + \frac{K_{A1}K_{A2}}{a_i K_1(RH^{2-})} + \frac{a_i}{K_1(RH^{2-})} + \frac{K_2(RH^{2-})}{a_i} + \frac{K_2K_3(RH^{2-})^2}{a_i^2} \right] \quad (18)$$

and likewise for c_2 and c_3 were used. In practice, however, much simpler expressions can be used, as some terms may safely be deleted in certain p_H ranges.

Another suitable λ for eqn. (16) would have been in the region of 430 $m\mu$ where dispersion of spectra with p_H is good. No such attempt was made as the absorption data at p_H 1.12 in this region appears uncertain (cf. fig. 1 p. 873 and fig. 5 p. 875, VAREILLE¹). To obtain more reliable values it was advisable to treat the 3rd equilibrium separately, this being well-isolated, and to apply the general treatment to the first two stages at suitable $\lambda\lambda$.

Evaluation of K_1 and K_2 (General method)

The data utilised in these calculations is tabulated as under:

Table 2

p_H	(RH^{2-})		D_λ		β_i
	1st approxm.	2nd approxm.	450 $m\mu$	478 $m\mu$	
1.12	$0.8937 \cdot 10^{-4}$	$0.8808 \cdot 10^{-4}$	0.209	0.273	1.029
2.6	$1.773 \cdot 10^{-3}$	$1.735 \cdot 10^{-3}$	0.343	0.431	2.032
3.05	$3.038 \cdot 10^{-3}$	$0.2957 \cdot 10^{-2}$	0.469	0.538	4.664
3.9	$0.4583 \cdot 10^{-2}$	$*0.4414 \cdot 10^{-2}$	0.742	0.758	77.44
4.94	$0.4960 \cdot 10^{-2}$	$0.4763 \cdot 10^{-2}$	0.818	0.848	7264

* $0.4414 \cdot 10^{-2}$ by 3rd approximation also.

The equation utilized was:

$$(D_i \alpha_i) x_1 + (D_i) x_2 - \alpha_i p - q = -D_i \beta_i \alpha_i^2. \quad (19)$$

The results are given below:

p_H 's	λ ($m\mu$)	pK_1	pK_2
1.12, 2.6 }	450*	- 3.34	+ 0.83 ₅
3.05, 3.9 }	478	- 3.32	+ 0.80 ₅
1.12, 2.6, 3.9, 4.94	450†	- 3.34 ₅	+ 0.82
	mean	- 3.34	

* By 1st approximation, $pK_1 = -3.32_8$; $pK_2 = +0.84_7$.

† By 1st approximation, $pK_1 = -3.33_8$; $pK_2 = +0.83_5$.

The Isobestic Family Method

As already pointed out, we can evaluate K_1 from the absorption data for the curves missing the first isobestic point; K_2 from the data for the family of curves having the first isobestic point ($\lambda \sim 549 \text{ m}\mu$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$) in common, and K_3 likewise from the data for the other family exhibiting the isobestic point at $\sim 459 \text{ m}\mu$ ($\varepsilon_2 = \varepsilon_3$).

Evaluation of K_1 : For curves to be utilized in this evaluation we assume the single equilibrium (1). We then, have

$$D_i = \varepsilon_1 c_1 l \quad (\varepsilon_0 \text{ negligible}); \quad C_{Fe} = c_0 + c_1 + c'$$

$$\therefore D_i = \left[\beta_i' + \frac{D_1}{K_1(RH^{2-})} \right] \quad \text{where } \beta_i' = \left[1 - \frac{K_{\lambda_1}}{K_1(RH^{2-})} \right]. \quad (20)$$

$$\text{The eqn. } (D_i \beta_i') x_1 - p = -D_i \alpha_i \quad (21)$$

was utilised. The first approximate value of K_1 is got without, taking β_i' into consideration. With this approximate value, β_i' is calculated with sufficient accuracy and eqn. (21) re-solved to evaluate K_1 . In VAREILLE's work only one curve missing the first isobestic point is reported. The method however, is illustrated by taking the curve at the lowest p_H (viz. 1.89) in the first isobestic family. Data at p_H 1.12 and 1.89 (fig. 5, p. 875 VAREILLE¹) were used. The amount of c_2 being still low at the latter p_H , calculations with this set are made. Much importance may not be given to these results, however:

p_H	(RH^{2-})		D_1 500 m μ	pK_1	
	1st approxm.	2nd approxm.		1st approxm.	2nd approxm.
1.12	$0.1787 \cdot 10^{-3}$	$0.1760 \cdot 10^{-3}$	0.580		
1.89	$0.9679 \cdot 10^{-3}$	$0.9486 \cdot 10^{-3}$	0.763	-3.11	-3.13

Evaluation of K_2 : For the first isobestic family we assume the equilibrium (2). We have, therefore,

$$D_i = l(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2); \quad C_{Fe} = c_1 + c_2 + c' + c''.$$

$$\therefore D_i = \left[\frac{D_1 + D_2 \frac{K_2(RH^{2-})}{\alpha_i}}{\beta_i' + \frac{K_2(RH^{2-})}{\alpha_i}} \right], \quad \text{where } \beta_i' = \left[1 + \frac{K_{\lambda_1} \alpha_i + K_{\lambda_1} K_{\lambda_2}}{K_1(RH^{2-}) \alpha_i} \right]. \quad (22)$$

$$\text{The eqn. } (D) K_2 - (\alpha_i) D_1 - D_2 K_2 = -D_i \beta_i' \alpha_i \quad (23)$$

was utilized. Data at p_H 's 2.14 ($D_\lambda = 0.270$ and 0.365 at 450 and 478 m μ respectively), 3.05 , 3.9 and 4.94 give the following results:

p_H 's	λ (m μ)	pK_3	
		1st approxm.	2nd approxm.
2.14, 3.05, 3.9	450	0.75	*0.74 ₅
	478	0.72	
2.14, 3.05, 4.94	450	0.76	0.77 ₅
	478	0.77 ₅	

* Mean value from 1st approximation recalculated.

Evaluation of K_3 . For the second isobestic family we have

$$D_i = l(\varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3);$$

$$C_{Fe} = c_2 + c_3 + c''$$

$$\therefore D_i = \frac{D_2 + D_3 \frac{K_3(RH^{2-})}{\alpha_i}}{\left[\beta'_i + \frac{K_3(RH^{2-})}{\alpha_i} \right]}, \text{ where } \beta'_i = \left[1 + \frac{K_{\lambda 1} K_{\lambda 2}}{K_1 K_2 (RH^2)^2} \right]. \quad (24)$$

$$\text{The eqn. } (D_i)K_3 - (\alpha_i)D_2 - D_3K_3 = -D_i\beta'_i\alpha_i \quad (25)$$

was utilized. The data used are tabulated below:

Table 3

p_H	(RH^{2-})		D_λ		
	1st approxm.	2nd approxm.	421 m μ	433 m μ	500 m μ
6.2	$0.5 \cdot 10^{-2}$	$0.4789 \cdot 10^{-2}$	0.739	0.826	0.583
6.7	$0.5 \cdot 10^{-2}$	—	0.849	0.906	—
7.15	$0.5 \cdot 10^{-2}$	* $0.4749 \cdot 10^{-2}$	0.943	0.988	0.462
7.6	$0.5 \cdot 10^{-2}$	—	1.04	1.08	—
10.3	$0.4826 \cdot 10^{-2}$	$0.4535 \cdot 10^{-2}$	1.144	1.147	0.318

* $0.4748 \cdot 10^{-2}$ by 3rd approximation.

The results are the following:

p_H 's	λ (m μ)	pK_3	
		1st approxm.	2nd approxm.
6.7, 7.15, 7.6	421	4.88	
	433	4.95	
6.2, 7.15, 10.3	421	4.73	4.80*
	433	4.73	
	500	4.82	

* mean value from 1st approximation recalculated.

In the author's opinion the following values based in VAREILLE's data¹ may be taken for the successive formation exponents:

	VAREILLE's method	Present method
pK_1	- 3.06	- 3.3 ₄ ± 0.0 ₂
pK_2	(1.2 ± 0.3)	0.8 ₂ ± 0.0 ₂
pK_3	(4.8 ± 0.5)	4.8 ₆ ± 0.1

Absorption spectra of β -resorecylic (2:4 dihydroxy benzoic) acid with ferric ion ($C_A:C_M = 50:1$) have been examined at various p_H 's in this laboratory¹⁷. The general method (eqn. 16) has now been utilized in the evaluation of the successive formation constants on the assumption that, analogous to salicylic and sulphosalicylic acids, the ortho carboxyl and phenolic groups of β -resorecylic acid combine with ferric. The formation exponents (at $I = 0.25$; room temp.) calculated from data at 500 $m\mu$ are recorded below:

p_H 's	pK_1	pK_2	pK_3	
1.40, 3.03, 3.60, }	- 2.85	- 1.74	- 4.68	1st approxm.
4.07, 6.00, 8.07 }	- 2.85 ₅	- 1.73 ₅	- 4.64	2nd approxm.

Acknowledgements

The author's thanks are due to Prof. S. K. K. JATKAR for his keen interest in this work. Dr. L. VAREILLE's co-operation in making the reprints of his papers available and keeping the data in these papers at the author's disposal, is gratefully acknowledged.

Department of Chemistry, University of Poona, India

¹⁷ S. K. K. JATKAR and K. G. DIVEKAR, unpublished data; K. G. DIVEKAR, Thesis, Poona Univ. 1956.

Die verschiedenen Orientierungen von NaBr auf PbS und die Umwandlung von $\text{NaBr} \rightarrow \text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^*$

Von

M. COCCHI und E. FERRONI

(Eingegangen am 28. 8. 57)

Die Erfahrung beweist 1. daß NaBr aus Lösung anhydriech kubisch bei mehr als $50,7^\circ\text{C}$. als monoklines Dihydrat bei weniger als $50,7^\circ\text{C}$ kristallisiert; 2. (001) des NaBr orientiert sich durch Epitaxie auf (001) von PbS , wobei a) [100] parallel zu [100] oder b) [100] parallel zu [110] ist.

Beim Vorgehen unter geeigneten reproduzierbaren Bedingungen kann man auf (001) des PbS gleichzeitig Kristalle von NaBr erhalten, die sich 1. durch Epitaxie gemäß a) orientieren; 2. durch Epitaxie gemäß b) orientieren; 3. solche, die nicht orientiert sind.

Wenn man am Mikroskop die Umwandlung von $\text{NaBr}^{50,7^\circ} \rightarrow \text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Abkühlung verfolgt, beobachtet man einen bedeutenden Unterschied in der Umwandlungsgeschwindigkeit je nach der Orientierung.

Diese Tatsachen werden durch Verringerung der freien Energie der Bildung von Kristallkeimen je nach den Orientierungsrichtungen zwischen den durch Epitaxie zueinander orientierten Ebenen interpretiert.

Es wird die Wichtigkeit der Faktoren: 1. Freie Interphasen-Energie, 2. freie Spannungs-Energie unterstrichen und diese mit der Interphasendissymmetrie in Beziehung gebracht.

Bei der Kristallisation aus Lösungen sind Beispiele bekannt, bei denen der Wert der freien Energie zur Bildung der Keime infolge des Vorhandenseins der Fläche eines andersartigen Kristalls, die als „Katalysator“ wirkt, gesenkt werden kann¹.

Außerdem beobachtet man, wenn man die Kristallisation auf einer Fläche eines Kristalls andersartiger Natur vornimmt, in zahlreichen Fällen eine oder mehrere epitaktische Orientierungen.

* Diese Arbeit wurde dem XVI. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie vorgelegt.

¹ R. DEFAY und I. PRIGOGINE, Tension superficielle et adsorption. Ed. Desoer Liegi (1951) pag. 258.

Unser Ziel ist, das Verhältnis zwischen der Senkung der freien Keimbildungsenergie und der verschiedenartigen epitaktischen Orientierung der auf dem Wirtskristall abgesetzten Kristalle festzulegen.

Für unsere Untersuchung haben wir die Kristallisation des *NaBr* gewählt. Wie bekannt, scheidet sich bei der Kristallisation aus wäßrigen Lösungen bei mehr als $50,7^{\circ}\text{C}$ anhydriertes kubisches *NaBr*, bei weniger als $50,7^{\circ}\text{C}$ dihydratisches, monoklines *NaBr* ab. Der Umwandlungspunkt ist so präzise und wiederholbar, daß er von T. V. RICHARDS² als Temperaturfixpunkt ($50,674^{\circ}\text{C}$) vorgeschlagen wurde.

1. I. N. STRANSKI u. Mitarb.³ haben die Abscheidung von anhydriertem *NaBr* bei weniger als $50,7^{\circ}\text{C}$ erreicht, indem sie die Kristallisation auf Bleiglanzkristallen vor sich gehen ließen.

2. Andererseits erhielt L. ROYER⁴ Epitaxie des *NaBr* (100) auf *PbS* (100), wobei *NaBr* [001] zu *PbS* [001] parallel war.

Er beobachtete außerdem, daß, wenn man die Kristallisation bei Zimmertemperatur vornahm, man epitaktische Kristalle von kubischem *NaBr* erhielt. Diese Kristalle waren instabil, und nach mehr oder weniger langer Zeit wurden sie doppelbrechend und zeigten so die erfolgte Umwandlung in dihydratisches monoklinisches *NaBr* an.

Die Leichtigkeit, mit der man diese Epitaxie und die Kristallisation von kubischem *NaBr* bei Temperaturen erhielt, die merklich unterhalb seines Stabilitätsbereichs lagen, wurde mit der analogen Struktur der beiden Verbindungen (kubisches *NaBr* und Bleiglanz) in Zusammenhang gebracht, sowie mit den minimalen Unterschieden der Dimensionen der Gitterparameter.

3. Im Falle des *NaBr* (100) auf Bleiglanz (100) wird auch die Orientierung von *NaBr* [001] parallel zu *PbS* [110] beobachtet.

Wir haben daher geplant, zu untersuchen, ob den beiden verschiedenartigen Orientierungen auch zwei verschiedene Senkungen der Umwandlungstemperatur ins Dihydrat entsprechen.

Zu diesem Zweck ließen wir innerhalb eines Mikroskop-Heiztisches bei zirka 80°C *NaBr*-Lösungen auf Glas und auf Bleiglanz

² T. W. RICHARDS und R. C. WELLS, Z. physik. Chem. **56** (1906) 348.

³ I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. **142** (1929) 453; I. N. STRANSKI und K. KULELIEW, Z. physik. Chem. **142** (1929) 467; I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. (Bodenstein-Festband) (1931) 230; I. N. STRANSKI und D. TOTOMANOW, Z. physik. Chem. **163** (1933) 399.

⁴ L. ROYER, Bull. Soc. franc. Mineral. **51** (1928) 7.

verdampfen. Dann kühlten wir einheitlich und mit konstanter Geschwindigkeit ab und maßen die Zeiten, die zwischen dem Erreichen von $50,7^\circ\text{C}$ und der vollständigen Umwandlung verliefen.

1. Der benutzte Heiztisch sollte die größte Gleichförmigkeit der Temperatur liefern, die mit solchen Dimensionen vereinbar ist, die noch die mikroskopische Untersuchung der Muster bei starker Vergrößerung der Proben ermöglichen. Mit wiederholbaren Ergebnissen haben wir den folgenden Heiztisch benutzt: Weigand, Zubehör zum Mikroskop; Leitz, Wetzlar. Mit einem Thermoelement aus Eisen-Konstantan wurden die erhaltenen Temperaturen gemessen; mit entsprechender Regulierung der Rheostaten erhielt man eine wiederholbare Abkühlungskurve von etwa 80°C bis Zimmertemperatur (etwa 18°C). Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug etwa $2^\circ/\text{min}$.

2. Die Vorbereitung der Muster wurde in der Weise vorgenommen, daß in dem Heiztisch $0,01\text{ cm}^3$ wäßriger NaBr -Lösung bei etwa 80°C auf Glas und auf Bleiglanz zum Verdampfen gebracht wurde. Die auf Glas erhaltenen Kriställchen waren natürlich unorientiert; in verschiedenen Proben konnte man auf dem gleichen Bleiglanzkristall NaBr -Kriställchen in Parallelorientierung, in Orientierung zu 45° und ohne Orientierung bekommen.

3. Wenn man die Abkühlung der Kristalle, die auf dem Glas abgesetzt sind, mit dem Mikroskop verfolgt, beobachtet man, daß bei etwa $50,7^\circ\text{C}$ die Umwandlung beginnt. Bei den zahlreichen durchgeführten Proben wurden sämtliche Kristalle innerhalb von 3 bis 5 Minuten nach Beginn der Umwandlung doppelbrechend.

4. Wenn man in das Gesichtsfeld des Mikroskops eine Zone des Bleiglanzkristalls bringt, auf der gleichzeitig die beiden Orientierungen von NaBr und die unorientierten Kristalle bestehen, und das Verhalten der Kriställchen bei der Abkühlung verfolgt, beobachtet man:

a) Bei etwa $50,7^\circ\text{C}$ beginnt die Umwandlung der unorientierten Kristalle. Bei den verschiedenen durchgeführten Proben wurde die Umwandlung in einer Zeit von 3 bis 5 Minuten vollständig.

b) Die epitaktischen NaBr -Kristalle, deren Gitterrichtungen 45° gegen die homologen Richtungen des Bleiglanzes betragen, verwandeln sich erst bei Zimmertemperatur, und zwar etwa 45 Minuten nach Beginn der Umwandlung der unorientierten Kristalle. Wir heben hervor, daß diese Kristalle zirka 25 Minuten hindurch bei Zimmertemperatur blieben, bevor die Umwandlung begann.

c) Die epitaktischen NaBr -Kristalle in paralleler Orientierung auf Bleiglanz verwandelten sich noch später, etwa 105 Minuten nach Beginn der Umwandlung der unorientierten Kristalle.

5. Wir unterstreichen, daß jeweils die in gleicher Weise auf Bleiglanz angeordneten Kristalle sich *sämtlich* fast gleichzeitig (in etwa 2 bis 3 Minuten) umwandelten. Die Differenzierung zwischen verschiedenen orientierten Kristallen ist daher bei den von uns durchgeführten Untersuchungsanordnungen außerordentlich augenfällig. Zwischen der Umwandlung des letzten unorientierten Kristalls und der Umwandlung des ersten epitaktischen Kristalls mit 45° -Orientierung vergingen mindestens 40 Minuten (in denen die Temperatur bis zu 18°C fiel und sich etwa 25 Minuten hindurch auf 18°C hielt). Zwischen der Umwandlung des letzten Kristalls mit 45° -Orientierung und des ersten Kristalls in Parallel-Orientierung vergehen wenigstens 60 Minuten.

Aus unserem Versuch erscheint klar, daß die Kristalle sich je nach ihrer Orientierung verschieden verhalten. Daher erscheint es folgerichtig, zu behaupten, daß die verschiedenartige Orientierung für die beobachteten Tatsachen verantwortlich sei und daß daher die Ursachen, die zur Bildung und zur Orientierung der stabilen Keime an der Grenzfläche führten, die gleichen seien, die das verschiedenartige Verhalten bei der Wärmebehandlung zur Folge hatten. Nach den formalen Schemen der thermodynamischen Statistik, betreffend die Bildung der stabilen Keime, müssen wir von der Annahme ausgehen, daß die Wahrscheinlichkeit von spontanen Schwankungen besteht. Diese können eine augenblickliche Erhöhung ΔF an freier Energie über den Minimalwert bewirken, den diese Funktion bei Gleichgewicht annimmt.

Nun ist aus der BOLTZMANN-Statistik bekannt, daß die Zahl der Teilchen, die sich in einem Zustand mit der Energie A befinden, $e^{-A/kT}$ proportional ist. Im Falle der Keimbildung ist diese Energie die Arbeit, die man aufwenden muß, um den Keim zu bilden, die Keimbildungsarbeit. Je größer die Keimbildungsarbeit ist, desto seltener werden die Keime.

Die bekannte exponentielle Natur dieser Funktion, die die Wahrscheinlichkeit ausdrückt, daß die Erhöhung ΔF an freier Energie stattfindet, legt, wie bekannt, nahe, daß die wahrscheinlichsten Schwankungen die mit dem kleinsten Wert von ΔF sein werden.

Es ist aus den Abhandlungen betreffend die Größe und die Gestalt der stabilen Keime bekannt, daß ΔF , wie oben bemerkt, aus folgenden

Faktoren besteht: 1. Variation der freien chemischen Energie, 2. Variation der freien Interphasen-Energie, 3. Variation der freien Spannungs-Energie.

Im allgemeinen neigen die Verfasser bei der Bewertung dieser Ausdrücke dazu, den 2. und 3. Faktor als komplementär und untergeordnet zu betrachten⁵. Die Erfahrung scheint uns hingegen nahezu legen, daß in unserem Fall die Verantwortung für die experimentellen Tatsachen gerade diesen Faktoren zugeschrieben werden müsse.

Es ist nämlich festgestellt worden, daß die freie Oberflächenenergie die Stabilität des Keims bedingt, indem sie diesem die Form von ebenen Lamellen aufzwingt anstatt der idealen sphärischen Form, die ein Keim in isotropem Mittel besitzt⁶.

Aber überdies muß man auch annehmen, daß die freie Oberflächenenergie außer der Orientierungsebene des aufwachsenden Kristalls (im allgemeinen Ebenen mit niedrigen Indizes) auch die Beziehungen zwischen den Richtungen der beiden in Berührung stehenden Gitterebenen des aufgesetzten Kristalls und des Wirtskristalls bedinge.

Die Behandlung dieser Aspekte kann als ziemlich vage angesehen werden, und unserer Meinung nach muß hier eine Deutung gegeben werden, die die Anisotropie im Zusammenhang mit der Interphasen-Orientierung berücksichtigt. Deshalb halten wir es nicht für richtig, die kristallographischen Beziehungen an der Grenzfläche zu beurteilen, indem man nur den Unterschied zwischen den Dimensionen der ebenen Maschen berücksichtigt, insofern dieser Parameter der Anisotropie nicht Rechnung tragen kann.

Wir halten dafür, daß von einem formalen Gesichtspunkt aus die Interphasen-Energie zwischen zwei bestimmten Ebenen, von denen jede die gleiche bestimmte Oberflächenenergie besitzt, mit den möglichen Orientierungen variere, das heißt mit dem Winkel, der von zwei gewählten Richtungen gebildet wird, deren eine auf dem Wirtskristall, deren andere auf dem abgesetzten Kristall durch das Gitter festgelegt ist.

Die Erfahrung lehrt, daß es mögliche Orientierungen gibt und solche, die nicht möglich sind. Jeder dieser möglichen Orientierungen wird

⁵ A. H. COTTRELL, *Theoretical Structural Metallurgy*. Ed. Arnold & C. London (1951); W. E. GARNER, *Chemistry of the Solid State*. Butterworths Scient. Publ. London (1955).

⁶ R. BECKER, *Ann. Physik* **32** (1938) 128; *Proc. phys. Soc.* **52** (1940) 71; A. J. BRANDLEY, *Proc. phys. Soc.* **52** (1940) 80; K. T. AUST und B. CHALMERS, *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A* **204** (1950) 359; R. BECKER und W. DÖRING, *Ann. Physik* **24** (1935) 719.

ein bestimmter Wert an freier Energie entsprechen; aber die Größenordnung muß von der für die anderen, experimentell nicht festgestellten Orientierungen sehr verschieden sein. Es ist klar, daß diese Energie Null wird, wenn die beiden Phasen identisch sind. Und in diese Identität wollen wir nicht nur die chemische, sondern auch die der gegenseitigen Anordnung einer Ebene zu der anderen einbegreifen. Die freie Interphasen-Energie wird, unserer Meinung nach, um so größer sein, je größer, im allgemeinsten Sinne, die Diskontinuität ist, die an der Grenzfläche besteht.

In einigen neueren Studien über die Epitaxie⁷ hatten wir Gelegenheit festzustellen, daß die wechselseitige Orientierung nicht durch die Unterschiede der einander entsprechenden Gitterdimensionen erklärt wird, sondern durch die Symmetrie in der Interphase. Die von uns beobachteten Verhältnisse gestatten uns zum Beispiel im allgemeinen, von Fällen der Orientierung zwischen zwei Ebenen (100) von kubischen Kristallen nur zwei Orientierungen als möglich vorauszusehen:

1. im Falle, daß die homologen Richtungen parallel sind, 2. im Falle, daß die homologen Richtungen eine Neigung von 45° haben. Im Falle der Epitaxie *NaBr*-Galenit sind also nur diese zwei Orientierungen möglich. In diesen Fällen wird die Dissymmetrie, das heißt die Diskontinuität an der Interphase möglichst gering sein, und daher wird der Wert ΔF , betreffend die freie Interphasen-Energie, möglichst niedrig sein.

Endlich sind wir der Ansicht, daß auch bezüglich des dritten Faktors, das heißt der Variation der freien Spannungs-Energie, die gleichen Argumente beibehalten werden können, wie die jetzt für die Interphasen-Energie dargelegten. Es ist aus den wertvollen Studien von NABARRO und MOTT⁸ bekannt, daß die Spannungsenergie jene Keime stabil macht, die Lamellenform und geeignete Ausdehnung haben. Unserer Ansicht nach wird die Spannungsenergie um so größer sein, je größer die Diskontinuität im weitesten Sinne sein wird, die bei der Interphase auftritt; diese Diskontinuität wird auch in diesem Fall durch Parameter ausgedrückt werden müssen, die der Anisotropie Rechnung tragen betreffend die gegenseitige Orientierung der beiden

⁷ E. FERRONI and M. COCCHI, *Annali di Chimica* **45** (1955) 587; **47** (1957) 222, 229; *Mem. Accad. Naz. Lincei* (im Druck).

⁸ F. R. N. NABARRO, *Proc. phys. Soc.* **52** (1940) 90; *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **175** (1940) 519; N. F. MOTT und F. R. N. NABARRO, *Proc. phys. Soc.* **52** (1940) 86.

Phasen. Formal halten wir auch in diesem Fall die Proportionalität zwischen Interphasen-Diskontinuität und Interphasen-Dissymmetrie für gegeben; die freie Spannungs-Energie wird um so geringer, je geringer die Dissymmetrie an der Grenzfläche ist.

Hieraus folgt, daß einzig und allein für die beiden vorausgesehenen und experimentell erwiesenen Orientierungen die Interphasen-Dissymmetrie am geringsten ist und daß daher, bei formeller Gültigkeit der oben zitierten Äquivalenz, die Variation der entsprechenden freien Energie am geringsten sein wird. Je geringer aber der Globalwert der Variation der freien Energie sein wird, mit um so größerer Wahrscheinlichkeit wird die Schwankung erfolgen, die die Nukleation des kristallinen Keims bedingt.

Bei Ausschaltung der Lösungsphase stellt nun experimentell das System das folgende Bild dar:

a) Zahlreich sind die $NaBr$ -Kristalle, die zu den homologen Richtungen des PbS parallel orientiert sind.

b) Weniger zahlreich sind die $NaBr$ -Kristalle, die zu den homologen Richtungen des PbS zu 45° angeordnet sind.

c) Spärlich sind die $NaBr$ -Kristalle, die nicht orientiert sind.

Unabhängig von den topographischen Bedingungen der Spaltfläche des Wirtskristalls und von den energetischen Bedingungen dieser Ebene, insofern sie Grenzfläche ist, scheint dies unserer Meinung nach zu beweisen:

1. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Keimen in der Lösung ist viel geringer als die Bildung von Keimen in der Interphase, wenn man die spärlichen nicht orientierten Kriställchen als die Absetzung von Kristallen ansehen will, deren Kristallkeime sich in der homogenen Phase der Lösung vorgebildet haben.

2. Die Wahrscheinlichkeit von epitaktisch orientierten Keimen ist am größten, wenn man diese Wahrscheinlichkeit von der Zahl der orientierten Kristalle ableitet, wie uns dies erlaubt erscheint. Hieraus folgt, daß für die epitaktischen Orientierungen das ΔF der Bildung eines stabilen Keims niedriger ist.

3. Die Wahrscheinlichkeit von epitaktisch orientierten Keimen ist je nach den beiden möglichen Orientierungen verschieden, wiederum bei Beurteilung der Wahrscheinlichkeit nach der Zahl der kristallinen Individuen, die in den beiden Arten orientiert sind. Hieraus folgt, daß ΔF für die Orientierung eines stabilen Keims niedriger ist für die

Orientierung, die dem Parallelismus der homologen Richtungen entspricht, als für die andere Orientierung.

Das Verhalten der untersuchten Kristalle während der Abkühlung erweist sich als formell parallel zu dem bisher Gesagten, nämlich:

1. Die geringere freie Energie, die zu der Bildung von epitaktisch mit den homologen, parallel orientierten Richtungen beiträgt, gibt der Interphase eine größere Stabilität, die sich offensichtlich der strukturellen Änderung durch Hydratisierung widersetzt, weil diese Änderung wahrscheinlich die Diskontinuität und daher die Dissymmetrie in der Grenzfläche erhöht.

2. Die durch Epitaxie zu den homologen Richtungen um 45° orientierten Kristalle scheinen sich wie die vorherigen zu verhalten, aber mit geringerer Interphasen-Stabilität.

3. Die größte Diskontinuität und daher die größte Dissymmetrie, die bei der Grenzfläche für die nicht orientierten Kristalle besteht, läßt die natürliche strukturelle Änderung, die mit der Hydratisierung zusammenhängt, unverändert.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Florenz

Eine verallgemeinerte Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen und ihre Anwendung auf die Fluoreszenzlöschung

Von

ALBERT WELLER

(Eingegangen am 30. 8. 57)

Die SMOLUCHOWSKISCHE Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen wird im Zusammenhang mit der Theorie der Fluoreszenzlöschung auf solche Fälle erweitert, bei denen Diffusion und chemische Reaktionsschritte mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen und außerdem weitreichende (durch die Ionenwolke zum Teil abgeschirmte) COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern besteht. Der nach der exakten Theorie erhaltene komplizierte und unhandliche Ausdruck läßt sich in sehr guter Näherung zu einer einfachen exponentiell-hyperbolischen Löschformel umformen, die zur Auswertung von Messungen der Fluoreszenzlöschung geeignet ist. Die physikalische Bedeutung dieser Löschformel wird diskutiert.

Einleitung

Durch Zusatz geeigneter, das Erregungslicht nicht absorbierender Stoffe (sog. Löschstoffe) zu Lösungen fluoreszierender Verbindungen wird deren Fluoreszenzausbeute (η) erniedrigt, die Fluoreszenz wird mehr oder weniger stark gelöscht. Diese Löschwirkung ist reversibel, d. h. bei genügender Verminderung der Löschstoffkonzentration wird wieder die ursprüngliche Fluoreszenzausbeute erhalten. Die spektrale Lage der Fluoreszenz ändert sich bei der Fluoreszenzlöschung im allgemeinen nicht¹, so daß die Quantenausbeute η der Fluoreszenzintensität I proportional bleibt. Die relative Änderung dieser Größen

¹ Es ist bis jetzt kein Fall bekannt, wo bei dynamischer Löschung durch Fremdstoffe eine Änderung des Fluoreszenzspektrums auftritt. Dagegen haben TH. FÖRSTER und K. KASPER [Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 59] bei der dynamischen „Konzentrationslöschung“ von Pyren eine Veränderung des Fluoreszenzspektrums gefunden, die darauf beruht, daß ein

mit der Löschstoffkonzentration c_L wird durch die STERN-VOLMER-Gleichung² näherungsweise richtig wiedergegeben:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + k_L c_L}. \quad (1)$$

Die mit Index 0 bezeichneten Größen sind auf $c_L = 0$ bezogen, k_L ist die Löschkonstante; ihr reziproker Wert wird als Halbwertslöschkonzentration bezeichnet.

Nach dieser Gleichung müßte die Größe

$$\frac{1 - \frac{\eta}{\eta_0}}{\frac{\eta}{\eta_0} \cdot c_L} = k_L \quad (2)$$

unabhängig von c_L eine Konstante sein.

Gl. (1) wurde ursprünglich von STERN und VOLMER für die Löschung der Fluoreszenz von J_2 -Dampf durch andere Gase abgeleitet. Dabei wurde angenommen, daß bei jedem Zusammenstoß zwischen einem angeregten J_2 -Molekül und einem Molekül des zugesetzten Gases die strahlungslose Desaktivierung eintritt.

Auch für Lösungen ist ein derartiger dynamischer Löschmechanismus anzunehmen. Da die Teilchenbewegung in Lösungen nach dem Mechanismus aktivierter Prozesse³ vor sich geht, ist es notwendig, hier zwischen Zusammenstößen und Begegnungen zu unterscheiden. Während einer Begegnung zweier Moleküle findet eine ganze Reihe von Zusammenstößen zwischen den beiden statt, so daß für schnelle bimolekulare Reaktionen die Häufigkeit der Begegnungen geschwindigkeitsbestimmend wird.

Betrachtet man den Elementarprozeß der Fluoreszenzlöschung als eine bimolekulare Reaktion zwischen dem angeregten Molekül A und dem Löschmolekül L , so ergibt sich für die zeitliche Änderung der

angeregtes Pyrenmolekül mit einem unangeregten ein fluoreszenzfähiges Doppelmolekül bildet. Eine eigentliche Löschung tritt hier nicht auf, da das Doppelmolekül mit praktisch derselben Quantenausbeute fluoresziert wie das Monomere. Die von R. EPPLE und TH. FÖRSTER [Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58 (1954) 783] gefundene Änderung des Fluoreszenzspektrums bei der im wesentlichen statisch erfolgenden Löschung von Aminopyrentrisulfonat durch Resorcin sei hier nur erwähnt.

² O. STERN und M. VOLMER, Physik. Z. 20 (1919) 183.

³ Für den Platzwechselsvorgang ist eine endliche Aktivierungsenergie erforderlich.

Anregungswahrscheinlichkeit $\varrho(t)$ (daß ein zur Zeit $t = 0$ angeregtes Molekül zur Zeit t noch angeregt ist):

$$-\frac{d\varrho}{dt} = (n_e + n_d + h_L) \varrho. \quad (3)$$

Dabei ist:

n_e die Häufigkeit der Emission (in sec^{-1}),

n_d die Häufigkeit der strahlungslosen (monomolekularen) Desaktivierung, die innermolekular oder durch Reaktion mit dem Lösungsmittel vor sich gehen kann (in sec^{-1}),

h_L die Häufigkeit der bimolekularen, strahlungslosen Desaktivierung (Löschhäufigkeit) (in sec^{-1}).

Ohne Löschung ($h_L = 0$) ist die zeitliche Abnahme der Anregungswahrscheinlichkeit allein durch n_e und n_d bestimmt, so daß man erhält:

$$\varrho_0(t) = e^{-(n_e + n_d)t} = e^{-\frac{t}{\tau_0}}. \quad (4)$$

$\tau_0 = \frac{1}{n_e + n_d}$ ist die Abklingzeit der ungelöschten Fluoreszenz.

Da, wie im folgenden gezeigt wird, h_L zeitabhängig ist, ergibt sich aus Gl. (3)

$$\varrho(t) = e^{-\frac{t}{\tau_0} - \int_0^t h_L dt}. \quad (5)$$

Dabei umfaßt das Integral über h_L von 0 bis t alle löschenden Begegnungen zwischen A und L innerhalb der Zeit von 0 (Zeitpunkt der Anregung) bis t . Die Fluoreszenzquantenausbeute ist dann als Bruchteil der zu irgend einer Zeit emittierten Lichtquanten gegeben durch:

$$\eta = \int_0^\infty n_e \cdot \varrho(t) dt. \quad (6)$$

Damit erhält man für die relative Quantenausbeute:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\int_0^\infty \varrho(t) dt}{\int_0^\infty \varrho_0(t) dt} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \varrho(t) dt. \quad (7)$$

Es sollen nun h_L und nach Gl. (5) $\varrho(t)$ berechnet werden, um schließlich nach Gl. (7) einen Ausdruck für die Meßgröße η/η_0 zu erhalten.

Die Berechnung wird zunächst unter folgenden vereinfachenden Bedingungen durchgeführt:

1. Das angeregte Molekül A hat einen kugelförmigen Wirkungsbereich mit dem Radius R_0 .
2. Jede Begegnung zwischen A und L führt zur Löschung. Wenn also der Schwerpunkt eines Löschmoleküls L auf den Wirkungsbereich auftritt, wird A mit der Wahrscheinlichkeit $\gamma = 1$ deaktiviert.
3. Es bestehen keine über den Wirkungsbereich hinausgehenden Kräfte zwischen den Teilchen A und L .

Auf der Grundlage der Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen, wie sie v. SMOLUCHOWSKI⁴ zur Behandlung der langsamen Koagulation von Kolloiden aufgestellt hat, hat SVESHNIKOV⁵ unter Berücksichtigung der o. g. 3 Bedingungen eine theoretische Behandlung der Fluoreszenzlöschung durchgeführt. Die im folgenden gegebene Darstellung weicht von der nach SVESHNIKOV ab, ist aber für die Erweiterungen (Fallenlassen der Vereinfachungen 2 und 3) geeigneter.

COLLINS und KIMBALL⁶ sowie COLLINS⁷ haben das Problem unter Beibehaltung der Bedingungen 1 und 3, aber mit $\gamma \neq 1$ behandelt, während MONTROLL⁸ weitreichende COULOMBSche Kräfte (mit Berücksichtigung der Abschirmung durch die Ionenwolke) bei der Behandlung des Problems berücksichtigt, dafür aber die Bedingungen 1 und 2 beibehalten hat.

Spezielle Theorie unter den Bedingungen 1, 2 und 3

Die Gesamtheit der zur Zeit $t = 0$ angeregten Moleküle befinde sich im Ursprung eines Polarkoordinatensystems. Die zeit- und ortsabhängige Verteilungsfunktion der Löschmoleküle L sei $c(r, t)$ in Teilchen/cm³. Dann ist — da es sich um ein kugelsymmetrisches System handelt — der Diffusionsstrom Φ der Moleküle L durch die Oberfläche einer Kugel mit dem Radius R_0 um den Ursprung gegeben durch Gl. (8). Dieser Diffusionsstrom ist gleich der Löschhäufigkeit h_L .

$$h_L = \Phi = 4\pi R_0^2 D \cdot \left. \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R_0}. \quad (8)$$

⁴ M. v. SMOLUCHOWSKI, Physik. Z. 17 (1916) 557 und 583; Z. physik. Chem. 92 (1917) 129.

⁵ B. SVESHNIKOV, Acta physicochim. USSR 3 (1935) 257 und 4 (1936) 453.

⁶ F. C. COLLINS und G. E. KIMBALL, J. Colloid. Sci. 4 (1949) 425.

⁷ F. C. COLLINS, J. Colloid. Sci. 5 (1950) 499.

⁸ E. W. MONTROLL, J. chem. Physics 14 (1946) 202.

Dabei ist $D = D_A + D_L$ der relative Diffusionskoeffizient der beiden Teilchen gegeneinander und $\frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \bigg|_{r=R_0}$ das Konzentrationsgefälle der Löschmoleküle an der Oberfläche des Wirkungsbereichs. Dieses Konzentrationsgefälle kann nun aus der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right) \quad (9)$$

bestimmt werden. Dabei gelten die Anfangs- und Randbedingungen:

$$c(r, 0) = c_0 \quad (9a)$$

$$c(\infty, t) = c_0 \quad (9b)$$

$$c(R_0, t) = 0. \quad (9c)$$

D. h. die zur Zeit $t = 0$ vorliegende gleichmäßige Anfangsverteilung c_0 der Löschmoleküle (9a) bleibt in großer Entfernung von A ungestört (9b), während die bei R_0 angelangten Löschmoleküle zusammen mit dem desaktivierten A -Molekül aus der Betrachtung ausscheiden. Sie verschwinden also für die hier durchgeführte Statistik Gl. (9c).

Die bekannte Lösung der partiellen Diff. Gl. (9) unter den angegebenen Bedingungen ist:

$$c(r, t) = c_0 \left[1 - \frac{R_0}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - R_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (10)$$

Dabei ist:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\xi^2} d\xi.$$

Damit erhält man für die Löschhäufigkeit nach Gl. (8) unter Umrechnung auf die molare Konzentration c_L :

$$c_L = \frac{1000 c_0}{N_L} = \frac{c_0}{N'} \\ h_L = 4\pi R_0 D N' c_L \left(1 + \frac{R_0}{\sqrt{\pi D t}} \right). \quad (11)$$

Man kann $\frac{h_L}{c_L}$ in zwei Geschwindigkeitskonstanten aufteilen:

$$h_L = k_D c_L + k'(t) c_L. \quad (11a)$$

Die erste:

$$k_D = 4\pi R_0 N' D \quad (11b)$$

ist die im stationären Fall ($t \rightarrow \infty$) auftretende Geschwindigkeitskonstante für die diffusionsbestimmte Bildung von Bewegungskomplexen, bestehend aus den beiden Teilchen A und L im Abstand R_0 .

Die zweite:

$$k'(t) = 4 \sqrt{\pi} R_0^2 N' \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (11c)$$

ist dagegen zeitabhängig. Durch sie wird die höhere Bildungsgeschwindigkeit von Begegnungskomplexen beschrieben, die anfänglich bis zur Einstellung stationärer Verhältnisse vorhanden ist.

Durch Integration von Gl. (11) zwischen den Grenzen 0 und t erhält man gemäß Gl. (5):

$$\varrho(t) = \exp - \left\{ (1 + k_D \tau_0 c_L) \frac{t}{\tau_0} + 2 k'(\tau_0) \tau_0 c_L \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \right\} \quad (12)$$

wobei k_D durch Gl. (11b) und $k'(\tau_0)$ nach Gl. (11c) durch

$$k'(\tau_0) = 4 \sqrt{\pi} R_0^2 N' \sqrt{\frac{D}{\tau_0}}$$

gegeben ist.

Integration von Gl. (12) zwischen 0 und ∞ führt nach Gl. (7) zu:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + k_D \tau_0 c_L} (1 - \sqrt{\pi} x e^{x^2} \operatorname{erfc}(x)), \quad (13)$$

wobei

$$x = \frac{k'(\tau_0) \tau_0 c_L}{1 + k_D \tau_0 c_L} \quad (13a)$$

Der Klammerausdruck in Gl. (13) geht für sehr große x gegen 0 und für sehr kleine x gegen 1. Im letzteren Fall erhält man die STERN-VOLMER-Gleichung (1) mit

$$k_L = 4\pi R_0 N' D \tau_0. \quad (14)$$

Für die in der üblichen Weise nach Gl. (2) berechnete „experimentelle“ Löschkonstante k_{exp} erhält man dagegen aus Gl. (13):

$$k_{exp} = \frac{k_D \tau_0}{1 - F(x)} + \frac{F(x)}{c_L [1 - F(x)]}, \quad (15)$$

wobei

$$F(x) \equiv \sqrt{\pi} x e^{x^2} \operatorname{erfc}(x). \quad (15a)$$

Danach erhält man bei endlichem κ stets positive Abweichungen von der STERN-VOLMER-Gleichung, also Werte, die größer sind als $k_D \tau_0$.

Außerdem ist für endliche c_L stets $\frac{dk_{exp}}{dc_L} > 0$.

Für $c_L \rightarrow 0$ gilt $F(\kappa) \rightarrow \sqrt{\pi} \kappa$, so daß:

$$k_{exp} = k_D \tau_0 \left(1 + \frac{R_0}{\sqrt{D} \tau_0} \right). \quad (15b)$$

Da Gl. (13) für die Auswertung von Messungen der Fluoreszenzlöschung zu unhandlich ist, wurde nach brauchbaren Näherungen gesucht. Eine solche ergibt sich, wenn man den Klammerausdruck in Gl. (13) durch $e^{-\sqrt{\pi} \kappa}$ ersetzt. Da

$$1 - \sqrt{\pi} \kappa e^{\kappa^2} \operatorname{erfc}(\kappa) > e^{-\sqrt{\pi} \kappa}$$

und der prozentuale Unterschied um so größer ist, je größer κ , hat es sich als günstiger erwiesen, in

$$\sqrt{\pi} \kappa = \frac{4\pi R_0^2 \sqrt{D} \tau_0 N' c_L}{\sqrt{1 + k_D \tau_0 c_L}} \quad (16a)$$

$1 + k_D \tau_0 c_L$ durch das immer etwas größere $\frac{1}{\frac{\eta}{\eta_0}}$ zu ersetzen, wodurch sich

$$\sqrt{\pi} \kappa' = 4\pi R_0^2 \sqrt{D \tau_0 \frac{\eta_0}{\eta}} N' c_L \quad (16b)$$

ergibt.

Die hier vorgeschlagene Näherung führt also zu einer exponentiell-hyperbolischen Löschformel:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\exp - (4\pi R_0^2 \sqrt{D \tau_0 \eta / \eta_0} N' c_L)}{1 + k_D \tau_0 c_L}, \quad (17)$$

wie sie zuerst von FRANK und WAWILOW⁹ benutzt wurde, allerdings noch ohne die Möglichkeit, den Exponenten aus den Größen R_0 , D und τ_0 berechnen zu können.

Der physikalische Inhalt dieser Näherung ergibt sich nach FÖRSTER¹⁰ daraus, daß

$$v_D = 4\pi R_0^2 \sqrt{D \tau_0 \eta / \eta_0} \quad (18a)$$

⁹ J. M. FRANK und S. I. WAWILOW, Z. Physik 69 (1931) 100.

¹⁰ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen 1951, S. 215.

das Volumen einer Kugelschale mit dem Radius R_0 und der Dicke $\sqrt[3]{D \tau_0 \eta / \eta_0}$ darstellt. $\sqrt[3]{D \tau_0 \eta / \eta_0}$ ist etwa der Diffusionsweg während der tatsächlichen Lebensdauer $\tau_0 \cdot \frac{\eta}{\eta_0}$. Nach dem Poissonschen Verteilungsgesetz ist dann

$$W = e^{-v_D N' c_L} \quad (18b)$$

die Wahrscheinlichkeit, daß sich innerhalb des Diffusionsvolumens v_D kein Löschmolekül befindet. Gl. (17) ist dann so zu deuten, daß alle diejenigen angeregten Moleküle, in deren Diffusionsvolumen v_D sich kein Löschmolekül befindet, stationär gelöscht werden, während alle anderen angeregten Moleküle schon gelöscht sind, noch ehe der stationäre Löschmechanismus einsetzt.

Allgemeine Theorie für kugelsymmetrische Teilchen

Nach der unter den vereinfachenden Annahmen 1, 2 und 3 abgeleiteten Gl. (13) müßten verschiedene, etwa gleich schnell diffundierende Löschstoffe, wenn sie in gleicher Konzentration vorliegen bei ein und demselben fluoreszierenden Stoff gleich stark löschend wirken¹¹. So müßten z. B. Cl^- , Br^- und J^- etwa dieselbe Löschwirkung zeigen. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Z. B. wird nach WEBER¹² Chinin in saurer Lösung von J^- über doppelt so stark gelöscht wie von Cl^- und nach BOUCHARD¹³ wirkt J^- auf Rhodamin B in neutraler wäßriger Lösung etwa 10mal stärker löschend als Cl^- . Die Löschwirkung von Br^- liegt in beiden Fällen zwischen der von J^- und von Cl^- .

WILLIAMSON und LA MER¹⁴ haben auf Grund eigener Messungen am System Uranin-Anilin darauf hingewiesen, daß zur Deutung der Fluoreszenzlöschung ein rein diffusionsbestimmter Mechanismus nicht genügt, sondern daß dazu noch ein aktivierter Prozeß berücksichtigt werden muß, der je nach Höhe der dazu notwendigen Aktivierungsenergie mehr oder weniger stark ins Gewicht fällt. Das entspricht der Annahme, daß die Löschung in zwei Schritten erfolgt:

Erstens: Diffusionsbestimmte Bildung eines Begegnungskomplexes, bestehend aus den beiden Partnern A und L im Abstand R_0

¹¹ Höchstens etwas abgestuft, entsprechend ihren verschiedenen Molekülradien bzw. Ionenradien. Diese fallen aber gegenüber den gewöhnlich sehr großen Wirkungsradien organischer Fluoreszenzstoffe nicht allzu sehr ins Gewicht.

¹² K. WEBER, Z. physik. Chem., Abt. B **80** (1935) 69.

¹³ J. BOUCHARD, J. Chim. physique **33** (1936) 325.

¹⁴ B. WILLIAMSON und V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 717.

Zweitens: Eigentliche aktivierte Löschreaktion, gekennzeichnet durch eine Geschwindigkeitskonstante k_R (sec^{-1}).

Damit wird $\gamma < 1$. Die mit Bedingung 2 gemachte Vereinfachung muß also fallen gelassen werden. Nur wenn $k_R \gg k_D$ geht die Wahrscheinlichkeit γ gegen 1. Dabei ist k_D die Geschwindigkeitskonstante, die für die „Dissoziation“ des Begegnungskomplexes, also für das Auseinanderdiffundieren der den Begegnungskomplex bildenden Partner A und L , bestimmend ist.

Wie COLLINS und KIMBALL⁶ gezeigt haben, kann mit $\gamma < 1$ die Randbedingung Gl. (9c) nicht mehr erfüllt sein, $c(R_0, t)$ muß vielmehr einen endlichen Wert haben.

Wenn A und L Ionen sind, bestehen zwischen beiden weitreichende COULOMBSche Kräfte, die natürlich den Diffusionsvorgang beeinflussen.

Es soll nun im folgenden eine möglichst vollständige Theorie der dynamischen Fluoreszenzlöschung gegeben werden, bei der nur noch vorausgesetzt ist, daß die Teilchen als kugelförmig mit der Ladung im Schwerpunkt betrachtet werden dürfen.

Unter der Einwirkung elektrostatischer Kräfte [$-\text{grad } \varphi(r)$] gilt für den Diffusionsstrom Φ der Ionen L durch eine Kugeloberfläche mit dem Radius R_0 um den Ursprung des Polarkoordinatensystems:

$$\Phi = 4\pi R_0^2 D \left\{ \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} + \frac{c(r, t)}{kT} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right\}_{r=R_0} \quad (19)$$

Dabei ist $D = D_A + D_L$ wieder der relative Diffusionskoeffizient der beiden Teilchen und $c(r, t)$ die zeit- und ortsabhängige Verteilungsfunktion der Teilchen L in Teilchen/ cm^3 . k ist die BOLTZMANN-Konstante, T die absolute Temperatur und $\varphi(r)$ die im Abstand r wirkende potentielle Energie.

Der Klammerausdruck in Gl. (19) kann aus der Kontinuitätsgleichung (v. SMOLUCHOWSKI¹⁵; CHANDRASEKHAR¹⁶)

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} + r^2 \frac{c(r, t)}{kT} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right\} \quad (20)$$

bestimmt werden mit der Anfangsbedingung:

$$c(r, 0) = c_0 \cdot e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}}, \quad (20a)$$

¹⁵ M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. Physik 48 (1915) 1103.

¹⁶ S. CHANDRASEKHAR, Rev. mod. Physics 15 (1943) 1.

wo c_0 die mittlere Konzentration der Ionen L pro cm^3 für $r \gg R_0$ ist; und mit den Randbedingungen:

$$c(\infty, t) = c_0 \quad (20b)$$

$$c(R_0, t) = \frac{1-\gamma}{\gamma} R_0^2 \left\{ \frac{I(R_0) e^{-\frac{\varphi(R_0)}{kT}}}{1 - \frac{1}{kT} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r=R_0}} \right\} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \quad r = R_0 \quad (20c)$$

Dabei gilt:

$$I(r) = \int_r^\infty \frac{\varphi(r)}{e^{kT}} \frac{dr}{r^2}, \quad \text{also: } I(R_0) = \int_{R_0}^\infty \frac{\varphi(r)}{e^{kT}} \frac{dr}{r^2} \quad (21)$$

Für $\varphi(r) = 0$ wird $I(r) = \frac{1}{r}$ und $I(R_0) = \frac{1}{R_0}$.

Diese Randbedingung Gl. (20c) ergibt sich für $\gamma \neq 1$ aus folgender Überlegung: γ ist die Wahrscheinlichkeit, mit der beim Wirkungsabstand R_0 der Schwerpunkte der beiden Teilchen A und L die eigentliche Löschreaktion erfolgt. Da k_R die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist und k_D die Geschwindigkeitskonstante, mit der die beiden Teilchen (ohne reagiert zu haben) wieder auseinander diffundieren, gilt:

$$\gamma = \frac{k_R}{k_R + k_D} \quad (22)$$

Das Auseinanderdiffundieren erfolgt aus einem Reaktionsvolumen Δv , in dem die Konzentration (in Teilchen/ cm^3) der L -Teilchen $1/\Delta v$ ist. Die Geschwindigkeitskonstante k_D erhält man nach EIGEN¹⁴ aus der Gl. (19) und (20) mit $k_D = \Phi$ und den Anfangs- und Randbedingungen:

$$c(r, 0) = 0 \quad (23a)$$

$$c(\infty, t) = 0 \quad (23b)$$

$$c(R_0, t) = \frac{1}{\Delta v} \quad (23c)$$

zu

$$\overleftarrow{k}_D = \frac{4\pi D}{\Delta v} \cdot \frac{e^{\frac{\varphi(R_0)}{kT}}}{I(R_0)} \quad (24)$$

Da die eigentliche Löschreaktion mit der Häufigkeit k_R immer nur dann erfolgen kann, wenn sich der Schwerpunkt der Teilchen L im Reaktionsvolumen Δv befindet, erhält man für die Löschhäufigkeit:

$$h_L = k_R \Delta v \cdot c(R_0, t). \quad (25)$$

¹⁴ M. EIGEN, Z. physik. Chem. Neue Folge 1 (1954) 176.

Diese Löschhäufigkeit kann nun gleich dem Diffusionsstrom Φ in Gl. (19) gesetzt werden und man erhält aus Gl. (19) und (25)

$$c(R_0, t) = \frac{4\pi R_0^2 D}{k_R A v} \left(\frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} + \frac{c(R_0, t)}{kT} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} \right) \quad (26)$$

und da nach Gl. (24)

$$\frac{4\pi D}{Av} = \frac{4\pi}{k_D} \cdot I(R_0) \cdot e^{-\frac{\varphi(R_0)}{kT}}$$

$$c(R_0, t) = \frac{4\pi}{k_R} R_0^2 \left(\frac{I(R_0) \cdot e^{-\frac{\varphi(R_0)}{kT}}}{1 - \frac{1}{kT} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r=R_0}} \right) \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} \quad (26a)$$

Dies ergibt mit Gl. (22) die Randbedingung Gl. (20c), die für $\gamma = 1$ übergeht in $c(R_0, t) = 0$.

Führt man nun die neue Funktion

$$V(r, t) = \frac{I(R_0)}{I(r)} \frac{c(r, t) \cdot e^{\frac{\varphi(r)}{kT}} - c_0}{c_0} \quad (27)$$

ein, so daß

$$c(r, t) = c_0 \cdot e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} \left(\frac{I(r)}{I(R_0)} V(r, t) + 1 \right), \quad (28)$$

dann gilt an Stelle von Gl. (19):

$$\Phi = 4\pi R_0^2 D c_0 \left(\frac{\partial V(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} \cdot e^{-\frac{\varphi(R_0)}{kT}} - \frac{V(R_0, t)}{R_0^2 I(R_0)} \right) \quad (29)$$

und an Stelle von Gl. (20):

$$\frac{\partial V(r, t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 V(r, t)}{\partial r^2} + \frac{\partial V(r, t)}{\partial r} \left[\frac{2I'(r)}{I(r)} + \frac{2}{r} - \frac{1}{kT} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right] \right\} \quad (30)$$

mit

$$I'(r) = \frac{\partial I(r)}{\partial r}.$$

MONTROLL⁸ hat nun gezeigt, daß der Koeffizient von $\frac{\partial V}{\partial r}$ in Gl. (30) sowohl für große wie für kleine r verschwindend klein wird, so daß mit guter Näherung gilt:

$$\frac{\partial V(r, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 V(r, t)}{\partial r^2}. \quad (31)$$

Als Lösung der partiellen Diff.-Gl. (31) unter den Anfangs- und Randbedingungen (20a), (20b) und (20c) mit Hilfe der LAPLACE-Transformation ergab sich:

$$V(r, t) = -\gamma \operatorname{erfc} \frac{r-R_0}{2\sqrt{Dt}} + \gamma \exp \left(\frac{(r-R_0)B}{(1-\gamma)R_0} + \frac{(B^2 Dt)}{(1-\gamma)^2 R_0^2} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{r-R_0}{2\sqrt{Dt}} + \frac{B\sqrt{Dt}}{(1-\gamma)R_0} \right). \quad (32)$$

Dabei ist:

$$\frac{1}{B} = R_0 \cdot e^{-\frac{\varphi(R_0)}{kT}} \int_{R_0}^{\infty} e^{\frac{\varphi(r)}{kT}} \cdot \frac{dr}{r^2}. \quad (33)$$

Für

$$\varphi(r) \geq 0 \text{ wird } B \geq 1.$$

Mit

$$V(R_0, t) = \gamma \left\{ \exp \left(\frac{B^2 Dt}{(1-\gamma)^2 R_0^2} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{B\sqrt{Dt}}{(1-\gamma)R_0} \right) - 1 \right\} \quad (34)$$

und

$$\frac{\partial V(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = \frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{B}{R_0} \exp \left(\frac{B^2 Dt}{(1-\gamma)^2 R_0^2} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{B\sqrt{Dt}}{(1-\gamma)R_0} \right) \quad (35)$$

ergibt sich nach Gl. (25) und (29):

$$\Phi = h_L = \gamma 4\pi R_0 D B \cdot e^{-\frac{\varphi(R_0)}{kT}} \cdot c_0 \left\{ 1 + \frac{\gamma}{1-\gamma} \cdot \exp \left(\frac{B^2 Dt}{(1-\gamma)^2 R_0^2} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{B\sqrt{Dt}}{(1-\gamma)R_0} \right) \right\}. \quad (36)$$

Führt man molare Konzentrationen ein ($c_L = \frac{c_0}{N}$) und setzt

$$\delta \equiv \frac{B\sqrt{Dt_0}}{(1-\gamma)R_0}, \quad (37)$$

so erhält man unter Berücksichtigung von Gl. (33):

$$h_L = \gamma \frac{4\pi D N'}{l(R_0)} c_L \left\{ 1 - \frac{\gamma R_0}{B\sqrt{\pi Dt}} \cdot F \left(\delta \cdot \sqrt{\frac{t}{t_0}} \right) \right\}, \quad (38)$$

wobei

$$F(x) = \sqrt{\pi} x e^{x^2} \operatorname{erfc}(x). \quad (15b)$$

Man kann h_L wieder aufteilen und erhält dann:

$$h_L = \gamma k_D c_L + \gamma^2 F \left(\delta \cdot \sqrt{\frac{t}{t_0}} \right) k'(t) c_L. \quad (38a)$$

k_D und $k'(t)$ haben die bereits bei Gl. (11b) und (11c) angegebene Bedeutung. Infolge der Berücksichtigung weitreichender elektrostatischer Kräfte ergeben sich die etwas veränderten Ausdrücke:

$$k_D = \frac{4\pi D N'}{\int_{R_0}^{\infty} \frac{\varphi(r)}{e k T} \cdot \frac{dr}{r^2}} \quad (38b)$$

und

$$k'(t) = 4\sqrt{\pi} R_0^2 N' \sqrt{\frac{D}{t}} \cdot e^{-\frac{\varphi(R_0)}{k T}}, \quad (38c)$$

die aber für $\varphi(r) = 0$ in die Gl. (11b) und (11c) übergehen.

Wenn $z_1 e_0$ und $z_2 e_0$ die Ladungen der beiden Teilchen sind, wird mit

$$\varphi(r) = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{\epsilon r}$$

$$k_D = \frac{4\pi z_1 z_2 e_0^2 N'}{\epsilon k T} \cdot \frac{D}{\frac{z_1 z_2 e_0^2}{e \epsilon k T R_0} - 1}.$$

Dieser Ausdruck für k_D wurde schon von DEBYE¹⁸ für den stationären Fall abgeleitet.

Die Art, wie die Reaktionswahrscheinlichkeit γ in Gl. (38a) auftritt, entspricht im wesentlichen einer Verringerung des Wirkungsabstandes von R_0 auf γR_0 . Außerdem bewirkt aber das Auftreten der Funktion

$$F\left(\delta \cdot \left\lceil \frac{t}{\tau_0} \right\rceil\right) \leq 1$$

im zeitabhängigen Term der Gl. (38a), daß dieser gegenüber dem ersten Term um so weniger ins Gewicht fällt, je kleiner γ ist (was natürlich in noch stärkerem Maße bereits infolge des γ^2 der Fall ist).

Für sehr kleine t gilt $F\left(\delta \cdot \left\lceil \frac{t}{\tau_0} \right\rceil\right) \rightarrow \delta \cdot \left\lceil \frac{t}{\tau_0} \right\rceil \cdot \pi$ und damit

$$\gamma^2 F\left(\delta \cdot \left\lceil \frac{t}{\tau_0} \right\rceil\right) k'(t) c_L \rightarrow \gamma^2 \frac{4\pi D N' c_L}{(1-\gamma) \dot{I}(R_0)} = \frac{\gamma^2}{1-\gamma} k_D c_L.$$

Einsetzen in Gl. (38a) ergibt:

$$h_L = \frac{\gamma}{1-\gamma} k_D c_L. \quad (39a)$$

¹⁸ P. DEBYE, Trans. Electrochem. Soc. 82 (1942) 265.

Die Löschhäufigkeit wird damit für kleine t zeitunabhängig. Mit Gl. (22) erhält man

$$h_L = \frac{k_D}{k_D} \cdot k_R \cdot c_L. \quad (39b)$$

Diese Gleichung drückt die triviale Tatsache aus, daß in der unmittelbar auf die Anregung folgenden Zeit zunächst nur diejenigen angeregten Moleküle (nach Maßgabe der Geschwindigkeitskonstante k_R) gelöscht werden, die bereits bei der Anregung als Begegnungskomplexe mit einem Löschmolekül vorliegen. Dies gilt für einen um so längeren Zeitraum nach der Anregung, je kleiner der Diffusionskoeffizient ist.

Durch Integration von Gl. (38) zwischen den Grenzen 0 und t erhält man nach Gl. (5):

$$\varrho(t) = \exp - \left\{ (1 + \gamma k_D \tau_0 c_L) \frac{t}{\tau_0} + 2\gamma^2 k'(\tau_0) \tau_0 c_L \cdot G\left(\delta \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \right\}, \quad (40)$$

wobei:

$$G\left(\delta \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) \equiv 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1 - e^{\delta^2 \frac{t}{\tau_0}} \operatorname{erfc}\left(\delta \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right)}{\delta \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}}. \quad (40a)$$

Die Integration von Gl. (40) läßt sich nicht in geschlossener Form durchführen. Man erhält aber einen der Gl. (12) analogen und integrierbaren Ausdruck, wenn man in der Funktion $G\left(\delta \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) t = \tau_0$ setzt. Dies ist der ungefähre Schwerpunkt der monoton verlaufenden Funktion $\varrho(t)$.

Es ergibt sich dann durch Integration von 0 bis ∞ gemäß Gl. (7):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \gamma k_D \tau_0 c_L} (1 - \sqrt{\pi} \lambda e^{\lambda^2} \operatorname{erfc}(\lambda)), \quad (41)$$

wobei:

$$\lambda \equiv \frac{k'(\tau_0) \tau_0 c_L}{\sqrt{1 + \gamma k_D \tau_0 c_L}} \gamma^2 \left(1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1 - e^{\delta^2} \cdot \operatorname{erfc}(\delta)}{\delta} \right). \quad (42)$$

Dieser etwas umfangreiche Ausdruck für η/η_0 ist natürlich viel zu unhandlich, wenn es sich etwa darum handelt, aus der Löschkurve (η/η_0 gegen c_L) eine der drei Größen γ , τ_0 , R_0 bei Kenntnis der anderen beiden und des Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Es ist aber möglich, Gl. (41) zu vereinfachen, und zwar so, daß der neue Ausdruck wesentlich einfacher zu handhaben ist und trotzdem bei Einsetzen

von Zahlenwerten innerhalb von 1 % (für $\eta/\eta_0 > 0,8$ sogar noch besser) denselben Wert für η/η_0 ergibt wie Gl. (41). Dies wird erreicht, indem man den Klammerausdruck $(1 - F(\lambda))$ durch $\exp(-\Delta)$ ersetzt, wobei

$$\Delta = \sqrt{\pi} k'(\tau_0) \tau_0 c_L \sqrt{\frac{\eta}{\eta_0} \gamma^2 \frac{\delta}{1+\delta}}. \quad (43a)$$

Man hat dann:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{e^{-\Delta}}{1 + \gamma k_D \tau_0 c_L}. \quad (44)$$

In Gl. (43a) ist analog zu Gl. (16b) $1 + \gamma k_D \tau_0 c_L$ durch $\frac{1}{\eta/\eta_0}$ und außerdem die komplizierte Funktion $G(\delta)$ von Gl. (42) durch den einfacheren Ausdruck $\frac{\delta}{1+\delta}$ ersetzt. Wie Tab. 1 zeigt, ist diese Näherung recht gut.

Tabelle 1

δ	$G(\delta)$	$\frac{\delta}{1+\delta}$
0	0	0
0,1	0,083	0,091
1,0	0,492	0,500
10	0,916	0,910
∞	1	1

Tabelle 2

Relative Quantenausbeuten, berechnet nach den Gl. (41) und (44) für die Systeme:

- (a): $\gamma = 0,5$; $R_0 = 10^{-7} \text{ cm}$; $D = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$;
 $\tau_0 = 10^{-8} \text{ sec}$; $B = 1$; also $\delta = 20$
 (b): $\gamma = 0,5$; $R_0 = 10^{-7} \text{ cm}$; $D = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$;
 $\tau_0 = 10^{-9} \text{ sec}$; $B = 1$; also $\delta = 1$
 (c): $\gamma = 0,5$; $R_0 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$; $D = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$;
 $\tau_0 = 10^{-9} \text{ sec}$; $B = 1$; also $\delta = 0,1$

$c_L \left(\frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right)$	(a)		(b)		(c)	
	(41)	(44)	(41)	(44)	(41)	(44)
0,0001	0,963	0,963				
0,001	0,715	0,715	0,998 ₆	0,998 ₆		
0,01	0,192 ₅	0,192 ₆	0,986	0,986	0,998 ₆	0,998 ₆
0,1	0,019 ₄	0,019 ₆	0,873 ₃	0,873 ₅	0,986	0,986
1,0			0,374	0,384	0,875	0,872
10,0			0,029	0,038	0,365	0,374

In Tab. 2 werden für einige mögliche Zahlenwerte die Gl. (41) und (44) verglichen. Für $\frac{\eta}{\eta_m} \geq 0,5$ ist die Übereinstimmung ausgezeichnet.

Wie in Gl. (17) kann auch in Gl. (44) e^{-A} mit

$$A = 4\pi \gamma^2 R_0^2 \int_0^{\sqrt{D\tau_0}} \frac{\eta}{\eta_0} N' e^{-\frac{\varphi(R_0)}{kT}} c_L \frac{B\sqrt{D\tau_0}}{(1-\gamma)R_0 + B\sqrt{D\tau_0}} \quad (43b)$$

als die Wahrscheinlichkeit angesehen werden, daß sich in dem Diffusionsvolumen v_D um die angeregten Moleküle kein löschfähiges L -Teilchen befindet. Dabei ist:

$$v_D = 4\pi (\gamma R_0)^2 \int_0^{\sqrt{D\tau_0}} \frac{\eta}{\eta_0} \cdot \frac{B\sqrt{D\tau_0}}{(1-\gamma)R_0 + B\sqrt{D\tau_0}} \quad (45)$$

und statt der mittleren Konzentration der Löschmoleküle ist die infolge der COULOMBSchen Wechselwirkung um die angeregten Moleküle vorliegende Konzentrationsverteilung

$$e^{-\frac{\varphi(R_0)}{kT}} \cdot c_L$$

einzusetzen.

Geht man von der Gl. (39b) aus, so erhält man:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma}{1-\gamma} k_D \tau_0 c_L}, \quad (46)$$

eine Gleichung, die für $\delta \leq 0,15$ in guter Näherung gültig ist.

Tragen fluoreszenzsfähiges Molekül und Löschmolekül die Ladungen $z_1 e_0$ bzw. $z_2 e_0$, so gilt in einem Medium der Dielektrizitätskonstante ε :

$$\varphi(r) = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon r} \quad (47)$$

und damit

$$I(R_0) = \frac{\varepsilon k T}{z_1 z_2 e_0^2} \left[\exp \left(\frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T R_0} \right) - 1 \right] \quad (48)$$

und

$$B = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T R_0} \frac{1}{1 - \exp \left(-\frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T R_0} \right)}. \quad (49)$$

Bei höheren Ionenkonzentrationen in der Lösung wird infolge der Abschirmung durch die Ionenwolke die Wirkung der COULOMB-Kräfte zwischen A und L geringer und man erhält, wenn

$$R_i = \left(\frac{4\pi e_0^2 N' \Sigma z_i^2 c_i}{\varepsilon k T} \right)^{-1/2} \quad (50)$$

der Radius der Ionenwolke ist

$$\varphi(r) = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon r} \cdot e^{-\frac{r}{R_i}} \quad (51)$$

und damit (für große R_i also im Gültigkeitsbereich der 1. DEBYE-HÜCKELschen Näherung)

$$I(R_0) = \int_{R_0}^{\infty} \exp \left[\frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T r} \left(1 - \frac{r}{R_i} \right) \right] \frac{dr}{r^2} \quad (52a)$$

$$= \frac{\varepsilon k T}{z_1 z_2 e_0^2} \left\{ \exp \left(\frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T R_i} \right) - 1 \right\} e^{-\frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T R_0}} - I(R_0) \frac{1}{F} \quad (52b)$$

$c \rightarrow 0$

(F ist der „kinetische Aktivitätsfaktor“ nach BRÖNSTED) und

$$B = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T R_0} \frac{\exp \left[\frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T} \left(\frac{1}{R_0} \cdot e^{-\frac{R_0}{R_i}} + \frac{1}{R_i} \right) \right]}{\exp \left(\frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T R_0} \right) - 1} \quad (53)$$

Dies geht für $R_i \gg R_0$ über in

$$B = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T R_0} \frac{1}{1 - \exp \left(-\frac{z_1 z_2 e_0^2}{\varepsilon k T R_0} \right)} \quad (49)$$

Schlußbetrachtung

Die gute Übereinstimmung der nach Gl. (41) und Gl. (44) berechneten Werte zeigt, daß es durch Einführung zeitunabhängiger Wahrscheinlichkeitsausdrücke von der Art

$$W = e^{-A}$$

möglich ist, die bei dynamischen Löschvorgängen auftretende Anfangslöschung zu berücksichtigen. Diese Methode kann sinngemäß auch auf andere dynamische Vorgänge mit angeregten Molekülen angewandt werden, also auch auf die Dimerisierungsreaktion im angeregten Zustand (FÖRSTER und KASPER¹⁹) und auf die Fluoreszenz-umwandlung¹⁹, soweit diese auf bimolekularen protolytischen Reaktionen angeregter Moleküle beruht. Dabei ist die Tatsache wichtig,

¹⁹ TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54** (1950) 42 und 531; A. WELLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 662; **58** (1954) 849; Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 238.

daß es möglich ist, die Wahrscheinlichkeit W bereits in die für den stationären Fall gültige Differentialgleichung:

$$-\frac{d\varrho}{dt} = (n_e + n_d + \gamma k_D c_L) \varrho \quad (3a)$$

einzuführen, und zwar durch die Anfangsbedingung:

$$\varrho(0) = W. \quad (3b)$$

Das bedeutet, daß nur der Bruchteil W an angeregten Molekülen der Diff.-Gl. (3a) gehorcht, während der Bruchteil $(1 - W)$ unmittelbar nach erfolgter Anregung reagiert (gelöscht wird). Die Integration:

$$-\int_0^\infty d\varrho = (1 + \gamma k_D \tau_0 c_L) \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \varrho dt$$

ergibt mit der Anfangsbedingung Gl. (3b) und nach Gl. (7):

$$W = (1 + \gamma k_D \tau_0 c_L) \frac{\eta}{\eta_0}.$$

Man kommt also auf diese einfache Weise direkt zu Gl. (44):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{W}{1 + \gamma k_D \tau_0 c_L}. \quad (44)$$

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß der bei der Messung der relativen Quantenausbeute sich einstellende *photostationäre* Zustand in einer gegenüber der Meßdauer verschwindend kurzen Zeit (in der Größenordnung von τ_0) nach Einschalten des Erregerlichtes erreicht wird. Dann ist die Zahl der pro Zeiteinheit von einer konstanten Lichtquelle angeregten Moleküle gleich der Zahl der pro Zeiteinheit unter Emission oder durch Löschung desaktivierten Moleküle.

Herrn Prof. TH. FÖRSTER möchte ich für wertvolle Hinweise herzlich danken.

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Der Mechanismus der thermischen Reaktion zwischen Chlor und Ozon

Von

HANS JOACHIM SCHUMACHER

(Eingegangen am 12. 10. 57)

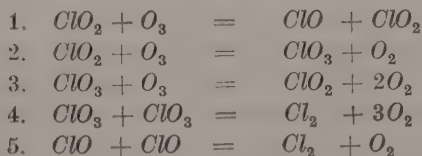
Für die Reaktion zwischen Ozon und Chlor wird ein Mechanismus aufgestellt, der die verschiedenen Zerfallsreaktionen des intermediär gebildeten ClO_3 , die unter anderem zur Bildung des bei der Reaktionstemperatur stabilen Chlorheptoxydes führen, berücksichtigt. Die Menge des gebildeten Heptoxydes wird bei alten Versuchen von HAMANN u. SCHUMACHER durch Extrapolation der dort angegebenen Meßwerte, bei neu durchgeführten Versuchen experimentell bestimmt. Mit Hilfe des neuen Schemas gelingt es, den Reaktionsablauf bis zum Ende der Reaktion quantitativ darzustellen. Die Geschwindigkeitskonstanten werden neu bestimmt.

Die thermische Reaktion zwischen Chlor und Ozon ist verschiedentlich eingehend untersucht worden^{1, 2}. Sie ist eine Kettenreaktion, die über eine Induktionsperiode verläuft, deren Dauer mit steigender Temperatur abnimmt. Als Zwischenprodukt tritt Chlorhexoxyd bzw. dessen Monomeres, das ClO_3 , auf. Der Reaktionsablauf läßt sich, solange man die beobachteten Druckänderungen lediglich dem Ozonzerfall zuschreibt, in erster Näherung durch die Gleichung:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2} [O_3]^{3/2} \quad (Ia)$$

darstellen.

Von SCHUMACHER¹ war seinerzeit das folgende Reaktionsschema aufgestellt worden:



¹ M. BODENSTEIN, E. PADELT u. H. J. SCHUMACHER, Z. phys. Chem. Abt. B **5** (1929) 209.

² A. HAMANN und H. J. SCHUMACHER, ebenda **17** (1932) 293.

Dieses Schema führt zu der Gleichung:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_3 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [O_3]^{1/2}, \quad (1b)$$

die in Gl. (1a) übergeht, wenn man $k = 2k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$ setzt.

Von den 5 Reaktionen des Schemas ist (5) für den Ozonzerfall unerheblich. Die Existenz der übrigen 4 Reaktionen kann als gesichert angesehen werden.

(1) ist die einzige energetisch mögliche Reaktion zwischen Ozon und Chlor, die zur Bildung von Oxyden führt. Für sie wurde aus den Versuchen¹ eine Aktivierungsenergie von 26 kcal abgeleitet.

Die sehr schnelle Reaktion (2) — sie verläuft bei etwa jedem 10^2 . bis 10^3 . Stoß — ist experimentell sichergestellt. Sie liefert die Grundlage zur präparativen Herstellung des Chlorhexoxydes aus Chlordioxyd und Ozon³.

Reaktion (3) wurde von ROLLEFSON⁴, der den durch Chlortrioxyd, ClO_3 , sensibilisierten Ozonzerfall untersuchte, quantitativ bestimmt. Er erhielt für die Aktivierungsenergie dieser Reaktion einen Wert von 10,9 kcal, der mit dem von SCHUMACHER¹ bestimmten Wert von 11,8 kcal gut übereinstimmt.

Die stationäre ClO_3 -Konzentration ist gering. Bei Gegenwart von 150 mm Ozon und 50 mm Chlor beträgt sie Bruchteile eines zehntel Millimeters. Der von SCHUMACHER berechnete Wert lag etwa eine Größenordnung unter dem von ROLLEFSON experimentell bestimmten. Da bei den Berechnungen von SCHUMACHER⁵ der sterische Faktor, α_3 , der Reaktion (3) mit 1 angesetzt wurde, diese aber, wie wir heute wissen, bei derartigen Reaktionen häufig sehr viel kleinere Werte annehmen können, so kann die Diskrepanz zwischen den beiden Konzentrationswerten für ClO_3 ohne Schwierigkeiten behoben werden, wenn man für α_3 an Stelle von 1 den Wert $5 \cdot 10^{-2}$ setzt.

Reaktion (4) stellt den Kettenabbruch dar und führt zur Rückbildung des Chlors.

Was nun die ältere Arbeit von PADEL¹ anbetrifft, so weist sie einige experimentelle Mängel auf. Es wurde dort noch mit gefetteten Hähnen und einem Schwefelsäuremanometer gearbeitet. Es lag deshalb nahe, anzunehmen, daß die schlechte Reproduzierbarkeit der

³ H. J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. anorg. allg. Chemie **184** (1929) 272.

⁴ G. K. ROLLEFSON und A. G. BYRNS, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 364.

⁵ M. BODENSTEIN, E. PADEL und H. J. SCHUMACHER, loc. cit. S. 225.

Versuche und gewisse Abweichungen von dem Geschwindigkeitsgesetz (Ia) durch die hierdurch eingeschleppten unkontrollierbaren Verunreinigungen hervorgerufen wurden. Die Versuche von HAMANN waren jedoch mit moderner Versuchstechnik — es wurden ein Quarz-manometer und an Stelle von Hähnen Glasventile verwendet — und mit extrem gereinigten Gasen durchgeführt worden. Hier waren zwar die Versuche gut reproduzierbar, aber die Abweichungen vom Gesetz (Ia) machten sich in noch deutlicherer Weise bemerkbar.

Bei diesen Abweichungen handelt es sich in erster Linie um einen Abfall der nach Gl. (Ia) berechneten Konstanten mit fortschreitender Reaktion. Das Absinken der Konstanten ist bei Versuchen mit hohen Chlordrücken besonders ausgeprägt; es macht sich dort bei einem Umsatz von 50% bereits deutlich bemerkbar. Ferner scheint der Einfluß des Chlors auf die Geschwindigkeit etwas schwächer zu sein, als der Wurzel aus seiner Konzentration entspricht.

Nach Lage der Dinge können Verunreinigungen nicht die Ursache dieser Abweichungen sein. Folglich muß es an dem angenommenen Reaktionsschema liegen. Da aber dessen Teilreaktionen experimentell sichergestellt wurden, wird man zu dem Schluß geführt, daß das Schema unvollständig ist. Offenbar sind eine oder mehrere Reaktionen, die für den Reaktionsablauf von Bedeutung sind, unberücksichtigt geblieben.

Man hat versucht, Reaktionen des ClO , die ja in dem angenommenen Mechanismus nicht vorkommen, heranzuziehen. Es ist jedoch trotz aller Bemühungen bisher nicht gelungen, einen Mechanismus aufzufinden, der den ganzen Reaktionsablauf in befriedigender Weise quantitativ darzustellen vermag.

Wir hatten nun bei Untersuchungen über den thermischen Zerfall des Chlorhexoxydes in Gegenwart von Fluor⁶ feststellen können, daß etwa 25% des Chlortrioxydes unter Bildung von ClO_4 -Radikalen zerfallen, die sich dann weiter mit je einem ClO_3 -Molekül zu Chlorheptoxyd umsetzen. Da dieses Oxyd bei dem in Frage stehenden Temperaturgebiet ($T < 60^\circ \text{C}$) beständig ist, so reicht es sich während des Versuches ständig an. Zur Bildung von 1 mm Heptoxyd werden $2\frac{1}{3}$ mm Ozon verbraucht, gleichzeitig tritt eine Druckabnahme der gleichen Größe ein, für deren Ausgleich die doppelte Menge an Ozon, also $4\frac{2}{3}$ mm, zerfallen müssen. Insgesamt kommt also die Bildung von

⁶ A. J. ARVIA, W. H. BASUALDO und H. J. SCHUMACHER, Z. anorg. allg. Chemie 286 (1956) 58. An. Assoc. quim. argent. 44 (1956) 132.

1 mm Heptoxyd verbunden mit dem dadurch bedingten Druckausgleich dem Verlust von 7 mm Ozon gleich.

Bei den Versuchen von HAMANN² war der Ozongehalt mit wenigen Ausnahmen, bei denen er durch chemische Analyse vor dem Einlassen in das Reaktionsgefäß erhalten worden war, durch Erhitzen des Reaktionsgefäßes nach Abschluß der Messungen auf etwa 300 °C und Wiederabkühlen auf Reaktionstemperatur, also durch thermische Zersetzung der Reaktionsmischung bestimmt worden. Bei der hohen Temperatur waren natürlich alle etwa vorhandenen Zwischenprodukte zerstört worden. Die erhaltenen Daten ergaben also die richtigen Ozonwerte für den Beginn der Reaktion. Für den weiteren Reaktionsablauf ergibt sich jedoch eine andere Lage. Bildet sich nämlich während der Reaktion Heptoxyd, so müssen die aus den Druckänderungen für die verschiedenen Stadien der Reaktion berechneten Werte unrichtige, und zwar zu hohe Ozonwerte liefern. Die Abweichungen von den „wahren“ Ozonwerten müssen mit fortschreitender Reaktion nicht nur relativ, sondern auch absolut anwachsen; denn der Ozongehalt nimmt ständig ab, während die gebildete Heptoxydmenge stetig zunimmt.

Es ist nun naheliegend, anzunehmen, daß das eingangs beschriebene Verhalten der Konstanten in den Versuchen von HAMANN und SCHUMACHER auf dieser Bildung des Chlorheptoxydes beruht, zumal eine Überschlagsrechnung ergibt, daß Heptoxydmengen von der Größenordnung eines Millimeters den Abfall der Konstanten zu deuten vermögen.

Von HAMANN und SCHUMACHER war seinerzeit nach Zwischenprodukten im Reaktionsgemisch gesucht worden. Man hatte jedoch außer geringen Mengen von Hexoxyd, das sich durch seine dunkle Farbe leicht kenntlich macht, nichts gefunden. Die seinerzeit durchgeführten Versuche waren jedoch nicht geeignet, Chlorheptoxyd aufzufinden. Da man nämlich nur die Anwesenheit instabiler Zwischenprodukte vermutete, hatte man die Reaktionsmischung im Maximum der Geschwindigkeit, also zu Beginn der Reaktion nach Überwindung der Induktionsperiode durch Tiefkühlung abgeschreckt und dann untersucht. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich das Heptoxyd naturgemäß erst spurenweise gebildet, und war, als dünne farblose Schicht an den Wänden kondensiert, der Beobachtung entzogen.

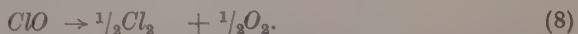
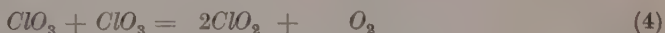
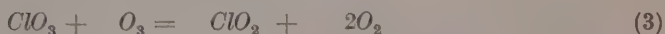
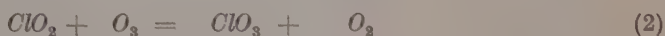
Um zu prüfen, ob unsere Ansicht über die Bildung des Chlorheptoxydes während der Reaktion zwischen Chlor und Ozon und

dessen Bedeutung für die Berechnung der Konstanten zu Recht bestand, haben wir einmal die in der Arbeit von HAMANN und SCHUMACHER² veröffentlichten Versuche neu berechnet, nachdem wir die im Verlaufe der einzelnen Versuche gebildeten Heptoxydmengen bestimmt hatten. Dieser Bestimmung lag folgende Überlegung zugrunde: Bildet sich während der Reaktion Chlorheptoxyd, dann muß man dessen Menge angeben können, wenn man den Gesamtdruckanstieg bis zum Ende der Reaktion durch Extrapolation bestimmt und die Differenz mit dem durch Erhitzen der Reaktionsmischung gewonnenen Enddruck bildet. Tritt eine solche Differenz auf, dann ist sie offenbar durch das Vorhandensein eines bei der Versuchstemperatur stabilen, bei hoher Temperatur aber unstabilen Zwischenproduktes, in unserem Falle durch das Vorhandensein von Chlorheptoxyd, zu erklären.

Wir haben außerdem eine Reihe neuer Versuche durchgeführt, bei denen das Heptoxyd nach Versuchsende direkt gemessen wurde.

Es sei schon hier erwähnt, daß beide Methoden die gleichen Resultate lieferten. Man konnte die alten Versuche von HAMANN und SCHUMACHER wie auch die neu durchgeführten mit den für die Heptoxydbildung korrigierten Ozonwerten mit einer Gleichung analog Ia bis zum Schluß quantitativ darstellen.

Das Reaktionsschema in seiner vollständigen Form hat folgendes Aussehen:



Hieraus erhält man für die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls die folgende Gleichung I:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3] + k_2[\text{ClO}_2][\text{O}_3] + k_3[\text{ClO}_3][\text{O}_3]. \quad (\text{I})$$

Den quasistationären Zustand vorausgesetzt, ergeben sich für die Zwischenprodukte folgende Gleichungen:

$$+ \frac{d[ClO_2]}{dt} = k_1 [Cl_2] [O_3] + k_3 [ClO_3] [O_3] - k_4 [ClO_3]^2 + k_5 [ClO_3]^2 \\ = k^2 [ClO_2] [O_3] = - \frac{d[ClO_3]}{dt} \quad (II)$$

$$+ \frac{d[ClO_3]}{dt} = k_2 [ClO_2] [O_3] = k_3 [ClO_3] [O_3] + k_4 [ClO_3]^2 + k_5 [ClO_3]^2 \\ + k_6 [ClO_4] [ClO_3] + k_7 [ClO_3]^2 = - \frac{d[ClO_4]}{dt} \quad (III)$$

$$+ \frac{d[ClO_4]}{dt} = k_5 [ClO_3]^2 = k_6 [ClO_4] [ClO_3] = - \frac{d[ClO_4]}{dt} \quad (IV)$$

$$(II \text{ und } III) \quad k_1 [Cl_2] [O_3] = k_6 [ClO_4] [ClO_3] + k_7 [ClO_3]^2$$

$$\text{und mit (IV)} \quad k_1 [Cl_2] [O_3] = (k_5 + k_7) [ClO_3]^2,$$

hieraus folgt:

$$[ClO_3] = \sqrt{\frac{k_1 [Cl_2] [O_3]}{k_5 + k_7}}, \quad (V)$$

aus (II) erhält man:

$$[ClO_2] = \frac{k_1 [Cl_2]}{k_2} + \frac{k_3 [ClO_3]}{k_2} + \frac{k_4 [ClO_3]^2}{k_2 [O_3]} + \frac{k_5 [ClO_3]^2}{k_2 [O_3]}, \quad (VI)$$

mit (V) ergibt sich:

$$[ClO_2] = \frac{k_1}{k_2} [Cl_2] + \frac{k_3}{k_2} \left(\frac{k_1}{k_5 + k_7} \right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [O_3]^{1/2} \\ + \frac{k_4}{k_2} \cdot \frac{k_1}{k_5 + k_7} [Cl_2] + \frac{k_5}{k_2} \cdot \frac{k_1}{k_5 + k_7} [Cl_2] \\ = \frac{k_1}{k_2} [Cl_2] \cdot \left(1 + \frac{k_4}{k_5 + k_7} + \frac{k_5}{k_5 + k_7} \right) \\ + \frac{k_3}{k_2} \left(\frac{k_1}{k_5 + k_7} \right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [O_3]^{1/2}. \quad (VII)$$

Wir wissen⁶, daß die Aktivierungsenergien der Reaktionen (3), (4) und (5) von der gleichen Größenordnung sind und wissen weiterhin, daß q_1^* , um etwa 12 kcal größer ist als diese, also die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (1) um etwa den Faktor 10^{10} kleiner ist als die der genannten Reaktionen: Gl. (VII) vereinfacht sich infolgedessen zu:

$$[ClO_2] \simeq \frac{k_3}{k_2} \left(\frac{k_1}{k_5 + k_7} \right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [O_2]^{1/2}. \quad (VIII)$$

* Siehe Seite 366.

Mit (V) und (VIII) in (I) eingesetzt, deren 1. Glied, solange die Kettenlänge nicht zu klein ist, vernachlässigt werden kann, erhalten wir als Endgleichung:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_3 \left(\frac{k_1}{k_5 + k_7} \right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}. \quad (IX)$$

Setzt man $2k_3 \left(\frac{k_1}{k_5 + k_7} \right)^{1/2} = k$, so geht (IX) in die Gl. (Ia) $-\frac{d[O_3]}{dt} = k [Cl_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}$ über.

Gl. (IX) stimmt weitgehend mit der aus dem Schema von HAMANN und SCHUMACHER abgeleiteten Gl. (Ib) überein. Der Unterschied ist, daß nunmehr entsprechend der Tatsache, daß der Kettenabbruch im wesentlichen über die Cl_2O_7 -Bildung erfolgt, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, die zur ClO_4 -Bildung führt, k_5 , neben k_7 , der Konstanten der Reaktion, die zur Chlorbildung führt — im alten Schema (4) — steht. Letztere Reaktion ist nunmehr an sich unerheblich. Aus anderen Versuchen⁶ kann man folgern, daß sie, falls sie überhaupt auftritt, um 1 bis 2 Größenordnungen langsamer ist als (5), wobei dahingestellt sein mag, ob dies durch eine größere Aktivierungsenergie oder einen kleineren sterischen Faktor bedingt ist.

Aus dem Schema folgt weiter, daß die Heptoxydbildung nach der Gleichung

$$-\frac{d[Cl_2O_7]}{dt} = k_6 [ClO_4] [ClO_3] - k_5 [ClO_3]^2 - \frac{k_1 k_6}{k_5 + k_7} [Cl_2] [O_3] \quad (X)$$

erfolgt, also proportional der ersten Potenz der Chlor- und der Ozonkonzentration ist. Da der eigentliche Ozonzerfall proportional der Wurzel aus dem Chlordruck erfolgt, muß also der durch die Cl_2O_7 -Bildung hervorgerufene Effekt bei gleichen Ozondrücken besonders stark bei Versuchen mit hohem Chlorgehalt zu Tage treten. Dies zeigen die Versuche von HAMANN und SCHUMACHER auch klar an.

Die Geschwindigkeit der Cl_2O_7 -Bildung hängt, wie man aus dem Vergleich der entsprechenden Konstanten ersieht, stärker von der Temperatur ab als der Ozonzerfall. Dementsprechend ist zu erwarten, daß der „ Cl_2O_7 -Effekt“ bei hoher Temperatur stärker zutage tritt als bei tiefer Temperatur. Auch dies wurde bei den Versuchen beobachtet.

Da keine der Teilreaktionen mit Ausnahme von Reaktion (6), deren Konstante aber nicht in der Geschwindigkeitsgleichung für die Gesamtreaktion auftritt, druckabhängig ist, wird es verständlich, daß

die Gesamtreaktion, wie es auch die Experimente zeigen, unabhängig vom Totaldruck ist.

Im folgenden werden zunächst die neu durchgeführten Versuche* behandelt. Die hierfür verwendete Apparatur war der bei HAMANN und SCHUMACHER beschriebenen weitgehend analog gebaut. Es wurden lediglich an Stelle von Glasventilen Aluminiumventile⁶ mit Teflondichtung verwendet. Als Reaktionsgefäß diente eine Kugel aus Pyrexglas von etwa 300 cm³ Inhalt. Der Druck wurde mit Hilfe eines Quarzspiralmanometers gemessen.

Die Herstellung und Reinigung des Ozons und Chlors erfolgte ebenfalls in der früher² angegebenen Weise.

Der Eigenzerfall des Ozons im Reaktionsgefäß bei Abwesenheit von Chlor entsprach dem der unkatalysierten Reaktion⁷, war also unter unseren Versuchsbedingungen zu vernachlässigen.

Die Versuche wurden derart durchgeführt, daß in das evakuierte und ausgeheizte Reaktionsgefäß zunächst Ozon und dann Chlor eingefüllt wurden. Die Reaktion wurde in der Mehrzahl der Versuche solange messend verfolgt, bis keine Druckänderung mehr festzustellen war. Dieser Zustand war je nach den Bedingungen nach etwa 12 bis 24 Stunden erreicht. Sodann wurde das Reaktionsgefäß auf -78°C abgekühlt und evakuiert. Der Restdruck betrug wegen des Kapillarsystems in der Regel 0,1 bis 0,2 mm Hg.

Bei allen Versuchen konnte am Boden des Gefäßes ein farbloser, klarer Flüssigkeitstropfen beobachtet werden. Es wurde nunmehr auf 0°C erwärmt, wobei die Flüssigkeit verdampfte, der Druck abgelesen und um den nach dem Evakuieren verbliebenen Restdruck korrigiert. Schließlich wurde das Gefäß mit dem Brenner erhitzt und das Oxyd zerstört. Der Zerfall erfolgte unter Verpuffen, wobei eine Leuchterscheinung auftrat. Es wurde abermals auf 0°C abgekühlt und die Druckerhöhung gemessen. Sie entsprach der Annahme, daß der verdampfte Flüssigkeitstropfen reines Chlorheptoxyd war. Zur definitiven Bestimmung des Chlorheptoxydes wurde die durch seinen thermischen Zerfall bedingte Druckerhöhung herangezogen, die genügend groß war, um zuverlässige Werte zu liefern.

Der Ozongehalt zu Beginn der Reaktion wurde aus der Summe der Druckerhöhungen bis zum Reaktionsende und nach dem Erhitzen

* Die Versuche wurden von den Herren Dr. E. SIÖRE und Dr. J. ARVIA durchgeführt.

⁷ A. GLISSMANN und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. Abt. B 21 (1933) 323.

mit der Flamme bestimmt. Er ist identisch mit dem doppelten Wert der Druckerhöhung bis zum Reaktionsende vermehrt um den siebenfachen Wert des während der Reaktion gebildeten Chlorheptoxydes.

Einige Versuche wurden, wie bei HAMANN und SCHUMACHER, nur bis etwa 80 bis 90 % durchgemessen, dann abgebrochen und der Gesamt-ozongehalt durch Erhitzen der Reaktionsmischung auf 300° C und Wiederabkühlen auf Versuchstemperatur bestimmt. Der Heptoxyd-gehalt wurde in diesem Falle durch Differenzbildung des so erhaltenen Wertes und des durch Extrapolation der Meßwerte auf die Geschwindigkeit Null gewonnenen errechnet.

Die so erhaltenen Werte stimmen mit den direkt gemessenen Cl_2O_7 -Werten, bezogen auf den gleichen Umsatz, gut überein. Die Genauigkeit der Heptoxydbestimmung dürfte in der Regel etwa 5 %, in ungünstigen Fällen etwa 10 % betragen.

Um nun die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu berechnen, mußte einmal der bei jeder Ablesezeit vorhandene Ozondruck und ferner der Ozonanteil bestimmt werden, der tatsächlich während des Zeitintervalls zerfallen war. Der Gesamt-ozonverbrauch setzt sich ja aus dem durch Chlor sensibilisierten Ozonzerfall — die zu berechnende Konstante bezieht sich lediglich auf diese Reaktion — und der zur Heptoxydbildung benötigten Ozonmenge zusammen.

Nachdem die während des Reaktionsablaufes gebildete Gesamt-heptoxydmenge bekannt war, mußte zunächst die während jedem Zeitintervall gebildete Menge berechnet werden. Die Heptoxydbildung verläuft, wie bereits angegeben, proportional $[Cl_2] [O_3]$. Da der Chlordruck durch die Oxydbildung nur unwesentlich, Größenordnung 1 %, geändert wird, kann er während der ganzen Reaktion als konstant angesehen werden, so daß also die Heptoxydbildung proportional dem jeweils vorhandenen Ozondruck verläuft. Die während eines Zeitintervalls gebildete Oxydmenge ist also dem Produkt aus der mittleren Ozonkonzentration in diesem Intervall und der Zeit proportional. Auf dieser Grundlage wurden die Korrekturen berechnet.

Zunächst wurden, um einen Anhalt für die „wahren“ Ozonwerte zu erhalten, diese in erster Näherung bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die der Gesamt-heptoxydmenge entsprechende Ozonmenge ($= 7 \cdot Cl_2O_7$) auf die verschiedenen Intervalle proportional der jedem Intervall entsprechenden Druckänderung verteilt. Von diesen Ozonwerten wurde für jedes Intervall der entsprechende Mittelwert gebildet und mit dem dazugehörigen Zeitabschnitt (Δt) multipliziert. Mit den so erhaltenen ($\bar{O}_3 \Delta t$)-Werten wurden die Anteile an der Hept-

Tabelle 1. Nr. 2 $T = 50^{\circ}\text{C}$, $Cl_2 = 103,6 \text{ mm}$, $O_3 = 107,1 \text{ mm}$, $O_2 = 18,8 \text{ mm}$,
 $Cl_2 O_{7(t=1471)} = 1,16 \text{ mm}$

Δt	O_{3f}	$2\Delta p$	1. K.	O'_{3k}	\bar{O}_3	$O_3 \Delta t$	2. K.	O''_{3k}	O_{3k}	$k \cdot 10^4$
0	107,1	—	—	107,1	—	—	—	107,1	107,1	—
6,83	101,9	5,2	0,43	101,5	104,3	713	0,37	101,5	101,6	—
5,45	98,5	3,4	0,28	97,8	99,6	542	0,28	97,8	101,5	—
8,00	91,1	7,4	0,61	89,8	93,8	749	0,39	90,0	97,9	1,0
10,0	81,9	9,2	0,76	79,8	84,8	848	0,44	80,4	90,0	1,2
13,25	72,3	9,6	0,79	69,4	74,6	988	0,52	70,3	80,3	1,1
15,0	62,7	9,6	0,79	59,0	64,2	962	0,50	60,2	70,2	1,2
30,0	48,5	14,2	1,16	43,7	51,3	1535	0,80	45,2	60,1	1,3
30,0	39,1	9,4	0,77	33,5	38,6	1156	0,60	35,2	45,3	1,3
48,0	28,5	10,6	0,87	22,0	27,8	1332	0,70	23,9	45,1	1,4
62,0	21,7	6,8	0,56	14,6	18,3	1135	0,59	16,5	35,1	1,3
121,0	14,9	6,8	0,56	7,3	10,9	1318	0,69	9,0	23,8	1,35
1120,0	8,5	6,4	0,53	0,4	3,8	4250	2,22	0,4	16,4	1,35
									8,6	
									0,8	

$$k_m = 1,3 \pm 10^{-4}$$

Tabelle 2. Nr. 3 $T = 50^{\circ}\text{C}$; $Cl_2 = 398,7 \text{ mm}$;
 $O_3 = 94,6 \text{ mm}$; $O_2 = 32,0 \text{ mm}$; $Cl_2 O_{7(t=431)} = 1,69 \text{ mm}$

Δt	O_{3f}	O''_{3k}	$k \cdot 10^4$
0	94,6	94,6	
5,0	87,8	86,9	0,8
12,4	74,2	71,5	0,9
13,9	59,2	54,9	1,2
13,0	49,4	43,9	1,2
20,0	38,8	32,1	1,2
53,0	24,0	15,1	1,5
39,0	19,2	9,5	1,6
163,0	14,4	3,1	1,3
112,0	13,6	1,8	1,3

$$k_m = 1,33 \cdot 10^{-4}$$

oxydbildung für die entsprechenden Intervalle berechnet $\left(\Delta Cl_2 O_{7t} = \bar{O}_{3t} \Delta t_i \cdot \frac{Cl_2 O_{7total}}{\sum \bar{O}_{3t} \cdot 1 t_i} \right)$. Mit dieser Korrektur wurden die wahren Ozonwerte für jeden Meßpunkt berechnet. Zu berücksichtigen ist noch, daß ein Drittel der Gesamtkorrektur zur Bildung des Heptoxydes verbraucht wird. Um diesem Rechnung zu tragen, wurde der obere und der untere Ozonwert jeden Zeitintervalls um $\frac{1}{6}$ der Korrektur erniedrigt, bzw. erhöht. Mit den so erhaltenen Werten wurden die Konstanten der Gl. (IX) errechnet.

Der Versuch Nr. 2 wird als Beispiel ausführlich behandelt. Es bedeuten Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in $^{\circ}C$, Cl_2 , O_3 , O_2 die Drucke der entsprechenden Gase, $Cl_2 O_{7t}$ den an Heptoxyd zur Zeit t , Δt das Zeitintervall in Minuten, O_{3f} den „fiktiven“ Ozondruck, das ist der Ozondruck, den man aus

Tabelle 3. Nr. 4 $T = 50^{\circ}C$; $Cl_2 = 101,6$ mm;
 $O_3 = 105,2$ mm; $O_2 = 18,2$ mm; $Cl_2 O_{7t=319} = 1,10$ mm

Δt	O_{3f}	O'_{3k}	$k \cdot 10^4$
0	105,3	105,2	
12,83	96,2	95,3	0,7
12,0	86,0	84,4	1,1
12,0	76,0	73,8	1,2
19,0	63,6	60,5	1,2
32,0	48,6	44,4	1,3
42,0	36,8	31,5	1,5
88,0	24,8	18,0	1,2
100,0	18,6	11,2	1,3

$$k_m^- = 1,27 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 4. Nr. 15 (H. n. Sch.) $T = 50^{\circ}C$; $Cl_2 = 105,9$ mm;
 $O_3 = 97,4$ mm; $O_2 = 92,7$ mm; $Cl_2 O_{7t=401} = 1,41$ mm

Δt	O_{3f}	$k' \cdot 10^4$	O'_{3k}	$k \cdot 10^4$
0	97,4		97,4	
9,5	89,6	0,9	88,8	0,96
9,4	81,8	1,0	80,3	1,1
11,5	73,6	1,0	71,3	1,1
12,0	66,2	1,0	63,2	1,2
15,0	58,4	1,0	54,6	1,2
19,3	50,4	1,0	45,8	1,2
25,0	42,6	0,96	37,1	1,3
43,1	33,2	0,92	26,4	1,3
74,2	24,8	0,71	16,6	1,3
57,0	21,2	0,56	12,3	1,3
125,0	16,6	0,44	6,7	1,4

$$k_m^- = 1,25 \text{ mm} \cdot 10^{-4}$$

der jeweiligen Druckablesung ohne Berücksichtigung der Heptoxydbildung erhält, $2\Delta p$ den doppelten Druckanstieg während Δt , 1. K. die nach $2\Delta p \cdot \frac{7Cl_2O_{7total}}{\Sigma 2\Delta p}$ berechnete 1. Korrektur, O'_{3k} die hiermit berechneten Ozonwerte, \bar{O}_3 das Ozonmittel zu Δt , $\bar{O}_3 \Delta t$ das entsprechende Produkt, 2. K. die nach $\bar{O}_3 \Delta t \cdot \frac{7Cl_2O_{7total}}{\Sigma \bar{O}_3 \Delta t}$ berechnete Korrektur, O''_{3k} die hiermit berechneten Ozonwerte, und O_{3k} die zu jedem Zeitintervall entsprechenden Werte, mit denen die Konstanten berechnet wurden; es sind die O'_{3k} -Werte, von denen jeweils $\frac{1}{6}$ der Gesamtkorrektur ab- bzw. zugezählt wurde. k wurde von Punkt zu Punkt nach der integrierten Geschwindigkeitsgleichung berechnet.

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{2}{[Cl_2]_2^{1/2}} \cdot \left(\frac{1}{[O_3]_2^{1/2}} - \frac{1}{[O_3]_1^{1/2}} \right),$$

Tabelle 5. Nr. 21 (H. u. Sch.) $T = 50^\circ\text{C}$; $Cl_2 = 424,2 \text{ mm}$;
 $O_3 = 65,6 \text{ mm}$; $O_2 = 5,5 \text{ mm}$; $Cl_2O_{7l=387} = 1,66 \text{ mm}$

Δt	O_{3f}	$k' \cdot 10^4$	O''_{3k}	$k \cdot 10^4$
0	65,6		65,6	
11,5	58,8	0,58	57,3	0,7
11,3	51,6	0,76	48,9	1,0
12,9	44,4	0,82	40,5	1,1
18,0	37,4	0,72	32,2	1,0
29,4	28,6	0,78	21,7	1,2
72,7	19,4	0,53	10,6	1,2
222,2	14,6	0,15	3,0	1,0

$$k_m = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 6. Nr. 87 (H. u. Sch.) $T = 35^\circ\text{C}$; $Cl_2 = 389,9 \text{ mm}$; $O_3 = 105,2 \text{ mm}$;
 $O_2 = 4,3 \text{ mm}$; $Cl_2O_{7l=1238} = 1,53 \text{ mm}$

Δt	O_{3f}	$k' \cdot 10^5$	O''_{3k}	$k \cdot 10^5$
0	105,2	—	105,2	—
47	100,8	0,45	99,4	0,6
38	94,4	1,2	92,0	1,0
22	86,6	2,1	83,6	2,2
48	74,0	1,8	69,9	2,0
49	64,0	1,8	59,0	2,1
50	54,4	2,2	48,7	2,6
53	46,6	2,1	49,2	2,7
78	38,4	1,9	31,2	2,7
118	29,8	1,9	21,8	2,9
745	16,2	0,9	5,5	2,6

$$k_m = 2,7 \cdot 10^{-5}$$

wobei die Zeit in Minuten und der Druck in mm Hg bei Versuchstemperatur genommen wurden.

In den übrigen Versuchen sind neben den Meßwerten lediglich die O_{3k} -Werte angegeben. Die der Arbeit von HAMANN und SCHUMACHER entnommenen Versuche sind mit den gleichen Nummern wie dort als „H. und Sch.“ angegeben. Neu hinzugefügt wurden lediglich die O''_{3k} -Werte und die neu berechneten Konstanten k .

Die Versuche zeigen in eindeutiger Weise, daß der Verlauf der Reaktion zwischen Chlor und Ozon durch den angegebenen, die Bildung von Chlorheptoxyd in Rechnung stellenden Reaktionsmechanismus quantitativ dargestellt werden kann. Die Geschwindigkeit des

Tabelle 7. Nr. 84 (H. u. Sch.) $T = 35^\circ\text{C}$; $Cl_2 = 95,8$ mm;
 $O_3 = 96,6$ mm; $+ O_2 = 18,0$ mm; $Cl_2O_{7t=1651} = 0,8$ mm

Δt	O_{3f}	$k' \cdot 10^5$	O''_{3k}	$k \cdot 10^5$
0	96,6	—	96,6	—
68	91,0	0,9	90,3	1,1
43	85,2	1,7	84,1	1,8
41	77,6	2,6	76,1	2,7
50	68,8	2,9	66,9	3,2
75	58,0	2,9	55,6	3,2
60	51,0	3,0	48,2	3,5
75	43,8	3,0	40,7	3,3
77	37,8	3,0	34,4	3,6
108	31,8	2,8	28,0	3,4
794	14,8	2,1	9,4	3,4
160	13,4	1,7	7,8	3,7

$$k_m = 3,4 \cdot 10^{-5}$$

Tabelle 8. Nr. 94 (H. u. Sch.) $T = 60^\circ\text{C}$; $Cl_2 = 31,3$ mm;
 $O_3 = 70,4$ mm; $O_2 = 5,2$ mm; $Cl_2O_{7t=370} = 1,0$ mm

Δt	O_{3f}	$k' \cdot 10^4$	O''_{3k}	$k \cdot 10^4$
0	70,4	—	70,4	—
12,2	61,0	2,6	60,1	2,8
10,7	54,2	2,6	52,7	2,9
10,9	48,2	2,7	46,1	3,0
17,5	39,0	3,3	36,2	3,6
30,7	31,0	2,3	27,8	2,8
76,0	19,6	2,2	14,3	3,3
81,0	14,0	1,8	7,8	4,0
131,0	11,2	0,9	4,2	3,2

$$k_m = 3,3 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 9. Nr. 96 (H. u. Sch.) $T = 60^\circ\text{C}$; $Cl_2 = 97,1 \text{ mm}$;
 $O_3 = 99,2 \text{ mm}$; $O_2 = 5,3 \text{ mm}$; $Cl_2O_{7z=409} = 2,0 \text{ mm}$

Δt	O_{sf}	$k' \cdot 10^4$	O''_{sz}	$k \cdot 10^4$
0	99,2	—	99,2	—
3,2	93,2	2,0	92,4	2,4
3,4	85,6	2,7	84,1	3,0
4,8	77,4	2,4	75,0	2,6
4,3	70,4	2,6	67,2	2,8
5,9	62,6	2,5	58,5	3,0
6,8	55,6	2,3	50,6	2,8
14,4	44,6	2,2	38,1	2,9
14,7	37,6	1,85	29,8	2,8
37,5	27,0	1,6	17,2	3,0
56,0	20,4	1,05	9,1	3,0
258,0	15,4	0,26	1,4	3,0

$$k_m = 2,9 \cdot 10^{-4}$$

Ozonzerfalls läßt sich durch die aus dem Schema abgeleitete Gl. (IX) bis zum Reaktionsende mit großer Genauigkeit darstellen.

Als Mittel für die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion ergeben sich aus den neu berechneten Versuchen von HAMANN und SCHUMACHER und den neu durchgeführten Versuchen für die verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

$$k_m 35^\circ = 3,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$$

$$k_m 50^\circ = 1,25 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$$

$$k_m 60^\circ = 3,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$$

Hieraus berechnet sich ein mittlerer Temperaturkoeffizient von 2,51 für 10° Temperaturerhöhung und eine mittlere scheinbare Aktivierungsenergie von $18,7 \pm 0,8 \text{ kcal}$. Diese Werte weichen von den früher angegebenen¹ nur in geringem Maße ab.

Aus anderen Untersuchungen^{1, 6} wissen wir, daß die Aktivierungsenergien der Reaktionen (3), (4) und (5) nur wenig voneinander verschieden sind. Sie betragen: $q_3 \simeq q_4 \simeq q_5 = 11,5 \pm 1,0 \text{ kcal}$. Für die Aktivierungsenergie der Startreaktion (1) erhält man hiermit einen Wert von $q_1 = 26,0 \pm 1 \text{ kcal}$.

Zusammenfassung

1. Es wird ein vollständiges Schema für die Reaktion zwischen Chlor und Ozon angegeben, in dem die durch den Chlortrioxzydzerfall bedingte Chlorheptoxydbildung berücksichtigt wird.

2. Es werden Versuche durchgeführt, in welchen die während des Reaktionsablaufes gebildete Chlorheptoxydmenge quantitativ bestimmt wird.

3. Die alten Versuche von HAMANN und SCHUMACHER wie auch die neu durchgeführten lassen sich durch die aus dem Reaktionsschema abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen bis zum Reaktionsende quantitativ darstellen.

4. Es werden die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen angegeben.

Instituto de Investigaciones, Univ. La Plata

Kinetische Untersuchungen der Reaktion zwischen einem Kornpulver und einem Gas am System CaC_2 und N_2

Von

ERNST GLOCK*

Mit 20 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. 7. 57)

Kinetische Messungen der Stickstoffaufnahme von Calciumcarbid ließen auf Grund einer Verallgemeinerung der Definitionsgleichung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung folgende Aussagen zu: Die Reaktion läuft an jeder Kornfläche als Anlaufreaktion ab; das Schichtwachstum verlangsamt sich mit fortschreitender Reaktion; einfache eingliedrige Ansätze können die Temperaturabhängigkeit nicht wiedergeben; dem Carbid beigemengtes Fluorid erniedrigt die Reaktionstemperatur unter Verlangsamung des Beginnes und bewirkt, daß die Anlaufschicht mit Stickstoffdefizit weiterwächst.

Zusammenhang zwischen Ausbeute und Kinetik

Die hier vorgelegten Untersuchungen gehen von der Beobachtung aus, daß die Ausbeuteschwankungen bei der technischen Azotierung von Calciumcarbid größer sind, als die Ungleichmäßigkeit der Ausgangsstoffe und der Reaktionsbedingungen erwarten läßt, vor allem bei Zusatz kleiner Mengen (bis einige Mol %) F^- oder S^{--} . Die bis jetzt versuchten Deutungen laufen meist auf die Bezeichnung „positive“ oder „negative Katalyse“ hinaus, ohne sich befriedigend in die heutigen Vorstellungen von Festkörperreaktionen einfügen zu lassen.

Im Rahmen dieser Vorstellungen wäre der HABER-BORNSche Kreisprozeß für die Reaktion aufzustellen, dessen Energiestufen aus den Gitter-, Fehlstellen-, Korngrenzen-, Schwingungs- und Elektronenenergien sämtlicher Phasen sowie den Aktivierungs- und Keimbildungsenergien ihrer Umwandlungen bestünden. Darauf wäre zu entscheiden, ob die oben erwähnten Zusätze die Gleichgewichte ändern —

* Dissertation TH München 1956.

wir müssen mit Abweichungen von der Stöchiometrie rechnen — oder die Aktivierungsenergien. Aber selbst dann, wenn die Energiestufen einzeln der Messung zugänglich wären, ließe sich die Ausbeuteänderung des technischen Prozesses nicht damit erklären, weil die Reaktion nicht vollständig abläuft, wie der Befund von Restcarbid im Produkt beweist. Demzufolge wird die Ausbeute durch das Stadium bestimmt, in welchem die Reaktion zum Stillstand kommt, d. h. durch den bis dahin erreichten Umsatz. Zur Klärung der eingangs erwähnten Fragestellung ist also die Zeitabhängigkeit des Umsatzes, d. h. die Kinetik zu untersuchen.

Allerdings stellt die chemische Kinetik kein einheitliches Gebiet dar, da ein übergeordnetes Extremalprinzip fehlt. Zwar hat in den letzten Jahren die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse ein solches im Satz von der minimalen Entropieerzeugung bzw. im Theorem von PRIGOGINE geliefert¹, aber eine Anwendung desselben setzte die Kenntnis der Zeitableitung der Entropien von Teilvorgängen voraus, von der wir weit entfernt sind. Ein verhältnismäßig geschlossenes Teilgebiet der Kinetik jedoch, nämlich die Homogenkinetik, läßt eine Verallgemeinerung zu, die es für uns brauchbar macht.

Erweiterung der Definition der Geschwindigkeitskonstanten

Die einschneidende Bedingung der Homogenität ist Voraussetzung für die Gültigkeit aus der Statistik entlehnter Gesetze. In unserem Fall können wir uns davon befreien, indem wir die Definitionsgleichung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung, k ,

$$\dot{N}_B = k c_A c_B \quad (1)$$

(N_B = Molzahl der Komponente B , $\dot{N} = dN/dt$, c_A , c_B = Konzentration der Reaktanten A , B , v = Reaktionsvolumen) differentiell auffassen. In Anlehnung an den Begriff des Wirkungsquerschnitts fassen wir die Größe $c_A c_B dv$ als Maßzahl der in der Zeiteinheit in dv zwischen den Partikeln A und B stattfindenden Wechselwirkungen auf. Damit können wir die Reaktionsgeschwindigkeit für räumlich veränderliche Konzentrationen $c_A(r)$, $c_B(r)$, r = Ortsvektor, anschreiben:

$$\dot{N}_B = k \int c_A(r) c_B(r) dv. \quad (2)$$

¹ S. R. DE GROOT, Thermodynamics of irreversible processes. Amsterdam 1952, p. 196 ff.

Die Integration erstreckt sich über das gesamte Reaktionsvolumen. Die Zusammenfassung äquivalenter Volumelemente sei am Beispiel der Reaktion eines Gases B mit der Oberfläche eines beliebig geformten Festkörpers A erläutert. Wir haben dann 3 Arten von Volumelementen: B allein, A allein, A und B enthaltende. Der Integrand verschwindet in den ersten beiden, weil jeweils ein Faktor verschwindet. Sei r' der Ortsvektor der Oberflächenpunkte, so erhalten wir, wenn wir in diesem Beispiel den Zahlenwert der Konzentrationen in die Konstante k' stecken,

$$k \int c_A(r) c_B(r) dv = k' \int \delta(r - r') dv = k' q,$$

wobei $\delta(r)$ die DIRAC-Funktion² und q die Gesamtoberfläche der festen Phase ist. Dieser Sachverhalt läßt sich an Ergebnissen von E. CREMER³ über Parawasserstoffumwandlung an festem und gasförmigem Sauerstoff nachprüfen. Bei Berücksichtigung der Nebenvorgänge erweist sich obige Formulierung als richtig.

Für die Carbidazotierung betrachten wir, um äquivalente Volumelemente zusammenzufassen, ein Volumen, in welches Mahlcarbid bei konstantem Stickstoffdruck und konstanter Temperatur lose eingeschüttet ist. Wir vernachlässigen den Bruchteil der Gesamtoberfläche der Körner, der durch Kontakte Korn-Korn oder Korn-Wand für die Gasphase unzugänglich ist. Bei Bildung einer neuen Phase durch die Reaktion kann nun entweder die Keimbildung an der ganzen Oberfläche einsetzen oder nur an einzelnen Stellen, von denen aus die neue Phase ins Innere des Kornes fortwächst. Im ersten Falle gilt: Keimbildungsenergie \approx Wachstumsenergie $\approx kT$, im zweiten Fall: Keimbildungsenergie \gg Wachstumsenergie $\approx kT$ (k ist hier die BOLTZMANN-Konstante). Wir postulieren den ersten Fall und werden ihn an den Meßergebnissen bestätigen. Daraus, daß sich in endlicher Zeit ein Gleichgewichtsdruck einstellt, folgern wir die Beweglichkeit des Stickstoffes in der festen Phase und daraus, daß die Kornform erhalten bleibt bei Reaktionen, die unterhalb des eutektischen Festpunktes von $CaC_2 + CaO + CaCN_2$ ablaufen, daß der Stickstoff durch die abreagierte Schicht diffundiert. Ob im Verlauf der Reaktion ein Gitterbereich in die neue Phase umklappt, kann außer vom Ausgangsmaterial und der Temperatur nur von der lokalen Stickstoffkonzentration abhängen.

² L. SCHWARTZ, *Théorie des Distributions*. Paris 1949, Chap. I.

³ E. CREMER in G.-M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*. Wien 1944, Vol. VI, p. 12.

tration abhängen. Wir können dies durch die Annahme des folgenden Elementarvorganges zusammenfassen: In einen Bereich des Carbidgeitters von der Größenordnung eines Kristallkeimes diffundiert aus der angrenzenden Phase Stickstoff ein. Bei einer gewissen Konzentration desselben klappt das Carbidgeitter mit eingelagertem Stickstoff in ein Gitter der neuen Phase mit Stickstofffehlstellen um. Wir müssen uns aber im Rahmen dieser Arbeit jeglicher Aussagen über die Zustände der Gitterbausteine enthalten, ebenso wie der Entscheidung, ob bei Reaktionstemperatur ein Cyanamidgitter mit eingelagertem C oder das Cyanidgeitter vorliegt. Als gleichwertig können wir jedenfalls alle Volumelemente mit gleicher Temperatur und gleicher Stickstoffnachlieferung ansehen, was bei geringer Dicke der verbrauchten Schicht gleichen Abstand von der nächsten Kornoberfläche bedeutet. Bezeichnen wir diesen mit x und mit $q(x)$ die Oberfläche des gesamten Reaktionsgutes, wenn von allen Körnern die Schichtdicke x abgetragen ist, so ist das Volumelement des gesamten Reaktionsraumes

$$dV = q(x) dx. \quad (3)$$

Bei örtlicher Variation von Temperatur und Druck müßte der Reaktionsraum noch nach isothermen und isobaren Zonen unterteilt werden.

Berechnung des Volumelementes und des Volumverbrauches

Die Oberfläche eines Kornpulvers hängt von der Form und Größenverteilung der Körner ab, also vom Gefüge der erstarrten Schmelze und vom Zerkleinerungsprozeß. Diese waren für sämtliche in den Versuchen verwendeten Substanzen gleich. Charakterisieren wir die Größe eines Kornes durch einen geeignet zu wählenden Parameter a , bezeichnen wir seine Oberfläche mit $q^1(a)$ und die bei der Zerkleinerung entstandene relative Häufigkeit der Körner der Größe a mit $\overline{\varphi}(a)$, so erhalten wir

$$q(x) = \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} q^1(a - x) \overline{\varphi}(a) da. \quad (4)$$

Die Form der Körner und damit $q^1(a)$ wurde aus Mikraufnahmen⁴ in einfacher Näherung als quadratisches Prisma der Basiskante a und der Höhe $1,5 a$ durch Mittelung über ca. 100 Kantenverhältnisse ermittelt. Wir übernehmen a auch als Größenparameter für die Maschen

⁴ E. GLOCK, Diplomarbeit TH München 1953, p. 20.

des Siebsatzes, mit dem die Größenverteilung bestimmt wurde. Dies bedeutet dann, daß ein Korn der Größe a von allen Maschen $> a$ durchgelassen und von denen $\leq a$ zurückgehalten wird.

Die Massenverteilung wird gewöhnlich durch Differentiation der Siebrückstandskurve bestimmt, so auch in dem von MATZ und KIESSKALT⁵ gegebenen Verfahren der Oberflächenbestimmung. Die erreichbare Genauigkeit genügt im allgemeinen, um mit gegebenen Relationen

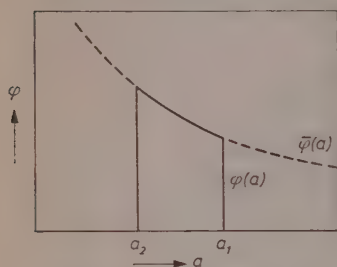


Abb. 1. Schema der Korngrößenverteilung $\varphi(a)$ einer idealen Siebfraction bei einer Ausgangsverteilung $\tilde{\varphi}(a)$

oberflächenabhängige Größen abzuschätzen. In unserem Falle handelt es sich aber darum, die Relationen durch Elimination der Oberfläche aus Meßdaten zu gewinnen; hierfür reicht die Genauigkeit des Verfahrens nicht aus, hauptsächlich wegen der Unbestimmtheit der unteren Integrationsgrenze in Gl. (4), die irgendwo zwischen Null und der kleinsten Maschenweite liegt und deren Verschiebung den Wert des Integrals um ein Mehrfaches ändern kann. Im Prinzip ließen sich nun die Integrationsgrenzen durch Verwendung einer Siebfraction, $a_2 < a < a_1$, besser definieren (Abb. 1), da dann aus $\varphi(a)$ einfach ein Stück $\varphi(a)$ herausgeschnitten würde. Wir führten die Siebungen mit DIN-Maschensieben auf einer konstant laufenden Schüttelvorrichtung durch; die Nennweiten der Siebe und die Fraktionsbezeichnungen gibt folgende Tabelle

Fraktion:	a	b	c	d	e	f	g	h
Nennweite:	200	150	100	90	60	50	35 μ	

Die Ergebnisse zeigten jedoch eine Abhängigkeit von der Dauer der Siebung, die sich mit der einfachen Vorstellung der Abb. 1 nicht vereinigen läßt. Daraufhin wurden in jedem Sieb 100 Drahtabstände mit Okularmikrometer vermessen und ihre Häufigkeitssumme im GAUSSschen Wahrscheinlichkeitsnetz aufgetragen. Die Verteilungsfunktionen der Maschenweiten ergaben Geraden, welche sich teilweise überlappen. Unter gewissen Vereinfachungen erfolgte daraufhin die Berechnung einer Verteilung ν_i , die aus $\tilde{\varphi} \equiv 1$ durch Absieben mit diesen Sieben

⁵ S. KIESSKALT und G. MATZ, VDI-Zeitschrift 93, Nr. 3 (1951).

entsteht. Die Rechnungen, die an anderer Stelle in extenso erscheinen werden, lieferten in normierten Koordinaten α, β für $a, a_i - a_{i-1}$:

$$v_i = (1 + e^x \cos h\alpha) (e^{-4t[1 + \tan h(\alpha - \beta)]} - e^{-4t(1 - \tan h\alpha)}), \quad (5)$$

so daß wir in Gl. (4) statt $\bar{\varphi}$ nun $\bar{\varphi}v_i$ einzusetzen haben, wobei natürlich noch die Koordinatennormierung rückgängig zu machen ist. Abb. 2 zeigt die v für sämtliche Fraktionen des Siebsatzes. Es ist verständlich, daß die Zeit t in Gl. (5) auftreten muß: Die Maschen, die viel größer

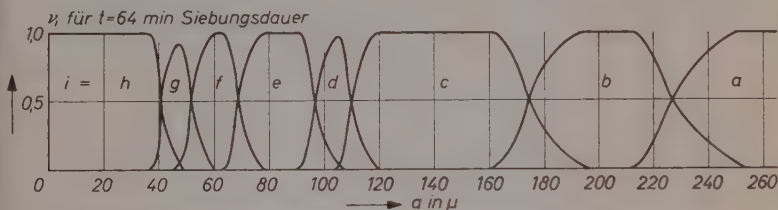


Abb. 2. Korngrößenverteilungen $v_i(a)$ des verwendeten Siebsatzes bei der Ausgangsverteilung $\bar{\varphi}(a) \equiv 1$

sind, als diejenigen des Verteilungsschwerpunktes, sind in sehr geringer Zahl vertreten, weshalb der Durchsatz der entsprechenden Körner mehr Zeit beansprucht.

Da aus meßtechnischen Gründen N leichter zu erfassen ist als \dot{N} , verwenden wir das Zeitintegral von Gl. (2) und analog Gl. (3) in integrierter Form, d. h. V statt $dV = q(x) = q(x) \cdot dx$.

Für ein quadratisches Prisma der angegebenen Form ist der Volumverbrauch beim Abtragen der Dicke x

$$V^1(a, x) = 8a^2x - 14ax^2 - 8x^3 \quad (6)$$

und für eine Kornzahlverteilung $\varphi(a)$

$$V(x) = \int V^1(a, x) \varphi(a) da.$$

Da die Siebfractionen ausgewogen wurden, war primär die Massenverteilung $\psi(a)$ gegeben. Abb. 3 zeigt die Durchgangskurve des verwendeten Carbides $\Psi(a)$ und ihre Ableitung $\psi(a)$. Aus der annähernden Konstanz von $\psi(a) \cdot a$ folgt

$$\psi(a) \sim 1/a.$$

Bezüglich der Rückschlüsse, die sich hieraus auf den Zerkleinerungsprozeß ziehen lassen, sei auf A. SMEKAL⁶ verwiesen.

⁶ A. SMEKAL, Im Protokoll über die interne Fachsitzung des Ausschusses „Zerkleinerungstechnik“ der VDI Fachgruppe Verfahrenstechnik am 15. 3. 55 in München (Manuskriptdruck).

Die Kornzahlverteilung gewinnen wir aus

$$\varphi(a) = \frac{1}{\varrho \cdot 1,5 a^4}, \quad \varrho = \text{Dichte.}$$

Durch das Absieben entsteht in der Fraktion i die Verteilung

$$\varphi_i = \varphi(a) v_i(a) = \frac{v_i(a)}{\varrho \cdot 1,5 a^4}.$$

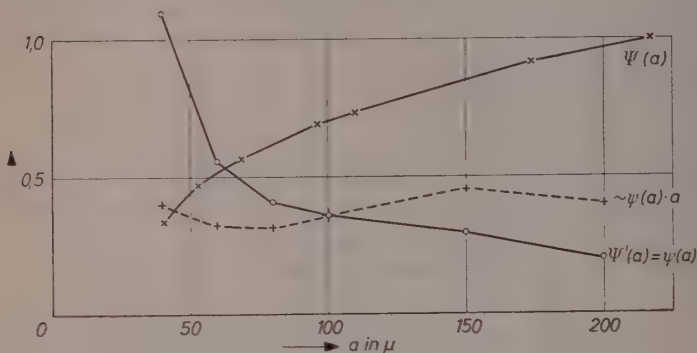


Abb. 3. Gewichtsverteilung des verwendeten Carbides

Einsetzen unter dem Integral liefert

$$V(x) = \frac{4}{3\varrho} \left[-4 \int v_i d(a^{-1}) \cdot x + 3,5 \int v_i d(a^{-2}) \cdot x^2 - \frac{4}{3} \int v_i d(a^{-3}) \cdot x^3 \right].$$

Das Ausgangsvolumen einer Fraktion ist

$$V(0) = 1,5 \int \varphi_i a^3 da = \frac{1}{\varrho} \int v_i d(\ln a).$$

Wenn wir nun die auftretenden STIELTJES-Integrale mit

$$J_{1n}, J_{-1}, J_{-2}, J_{-3}$$

bezeichnen, so ist der auf das Ausgangsvolumen bezogene Volumverbrauch

$$\frac{V(x)}{V(0)} = v(x) = -16/3 \frac{J_{-1}}{J_{1n}} \cdot x + 14/3 \frac{J_{-2}}{J_{1n}} \cdot x^2 - 16/9 \frac{J_{-3}}{J_{1n}} \cdot x^3. \quad (7)$$

Die Zahlenwerte der STIELTJES-Integrale wurden mit einem STIELTJES-Planimeter nach NYSTRÖM-OTT der Fa. Ott, Kempten, für die nach Gl. (5) berechneten Verteilungen v_i , $i = d, f, g$ und für die Auffassung der Abb. 1 (Rechteckverteilung) ermittelt (Tab. 1).

Tabelle 1

Fraktion	<i>g</i>		<i>f</i>		<i>d</i>	
Verteilung	Rechteck ber.	v_g gem.	Rechteck ber.	v_f gem.	Rechteck ber.	v_d gem.
$d(\ln a)$	0,357	0,144	0,180	0,256	0,105	0,148
$d(a^{-1})$	-0,0286	-0,02548	-0,02333	-0,82448	-0,02111	-0,02129
$d(a^{-2})$	-0,03416	-0,03235	-0,03122	-0,03160	-0,04230	-0,04270
$d(a^{-3})$	-0,04156	-0,05766	-0,05337	-0,05414	-0,06370	-0,06300

Abb. 4 zeigt die nach Gl. (7) berechneten $v_i(x)$ und ihre Ableitungen $q(x)$.

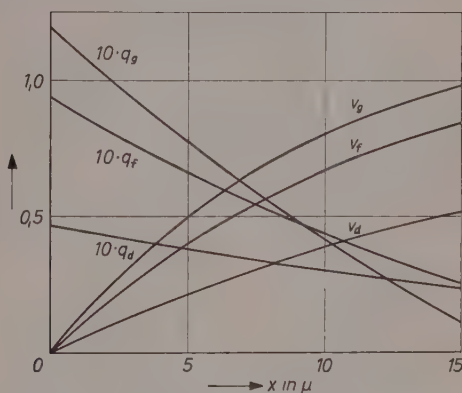


Abb. 4. Verbrauchtes Volumen v_i und $\frac{dv_i}{dx} = q_i$

als Funktion der verbrauchten Schichtdicke x für die Fraktionen d, f, g

Meßmethode und Apparatives

Zur Messung wurde der durch eine eingewogene Siebfraktion eines Carbides isotherm und isobar aufgenommene Stickstoff volumetrisch registriert. Registrierung der Reaktionsgeschwindigkeit scheidet wegen der komplizierteren Bauart des hierzu erforderlichen Integralreglers aus, gravimetrische Registrierung wegen der Möglichkeit der Sublimation. Abb. 5 zeigt das Schema der verwendeten Apparatur. Ihre Wirkungsweise ist folgende:

Ein Nickelrohr, in dessen Mitte eine Querwand eingeschweißt ist (nach dem Vorbild von H. H. FRANCK u. a.⁷⁾, wird von einem Drahtofen

⁷ H. H. FRANCK, F. HOCHWALD und G. HOFFMANN, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband 895 (1931).

aufgeheizt. Die Abstände zwischen den Heizdrahtwindungen wurden so bemessen, daß im stationären Betrieb die Temperaturvariation über ca. 120 mm in der Mitte des Nickelrohres unter 6°C blieb.

Die eine Hälfte trägt ein Ni-NiCr -Thermopaar zur Temperaturregelung; durch Teilkompensation wurde an einem THOK-Regler von Hartmann & Braun ein Ausschlag von 1 mm pro 1°C erreicht. Der Anschluß an die absolute Temperaturskala erfolgte mit einem ca. alle

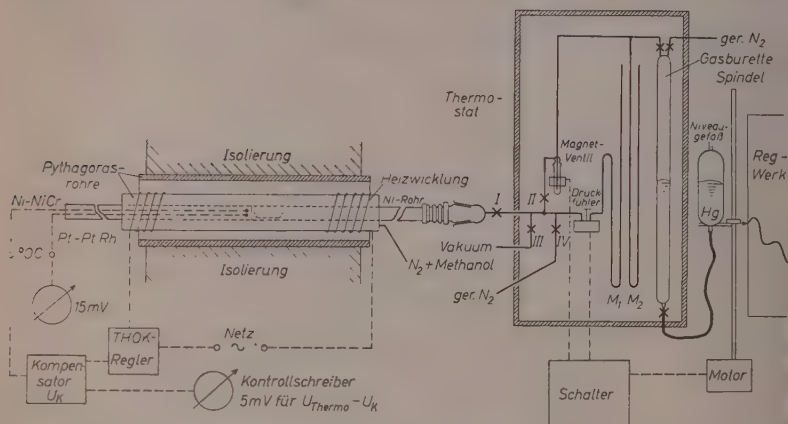


Abb. 5. Schema der Gesamtapparatur

80 Stunden nachgeachteten Pt-PtRh -Thermopaar mit Gossen-Mavometer, 150 mm Skala für 15 mV mit $\pm 6^{\circ}$ Genauigkeit, incl. Reglerpendelung. Die Wärmetönung der Reaktion braucht nicht berücksichtigt zu werden, da die praktisch vorkommenden Umsätze nicht einmal zur Deckung der für 1°C Temperaturerhöhung des Reaktionsgutes gegen den Ofen nach dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz nötigen Wärmeleistung ausreichen. Die andere Hälfte des Rohres trägt auf einem flachen Schiffchen in dünner Schicht (ca. 0,5 mm) das Reaktionsgut. Sie war während des Aufheizens evakuiert. Nach Stabilisierung der gewünschten Temperatur wurde die Vakuumleitung durch Hahn III getrennt, durch Hahn IV Stickstoff eingelassen und durch Hahn II der Druckregler angeschlossen. In diesem ist in Ruhe der Manometer-Kontakt offen, das Ventil geschlossen. Abb. 6 zeigt den Fühler des Druckreglers, Abb. 7 das Ventil. Bei Druckabfall ($\Delta p \approx 0,2$ Torr) wird durch den Fühler über einen Schalter das Venti

zur Gasbürette geöffnet, durch eine Spindel deren Niveaugefäß gehoben und der Hub auf Wachspapier (Vorschub 0,5 bis 1 mm/min) aufgezeichnet. Nach 3 bis 10 Sekunden (einstellbare $R-C$ -Glieder mit

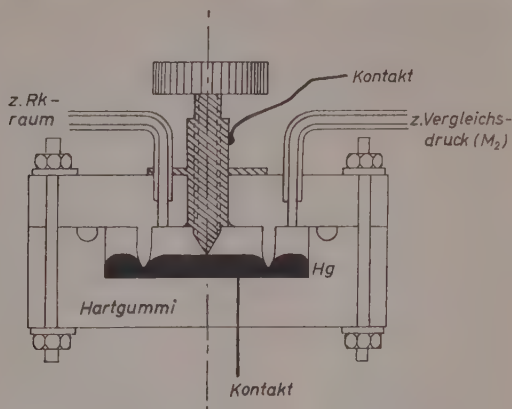


Abb. 6. Druckfühler (ca. 60 mm \varnothing)

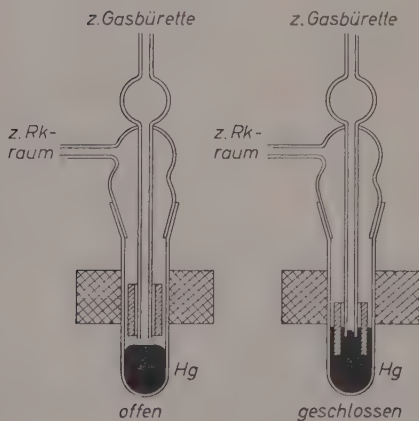


Abb. 7. Magnetventil

Gasdioden im Schalter) bleibt der Motor stehen, nach weiteren 2 bis 5 Sekunden schließt sich das Ventil. Der Vergleichsdruck wurde am Manometer M_1 eingestellt. Wegen der großen Variation der Reaktionsgeschwindigkeit und der Länge der Rohrleitungen ergab sich gegen Ende der Versuche im Reaktionsraum ein Druckanstieg von

ca. 0,5%, der an M_2 abgelesen und in der Korrektur berücksichtigt wurde. Gasbürette, Fühler und Rohrleitungen befanden sich in einem Luftthermostaten ($\Delta T \approx 0,5^\circ \text{C}$).

Für die Versuche wurde ein Carbide verwendet, welches in kleiner Menge aus reinstem Kalk und Zuckerkohle von der Fa. Süddeutsche Kalkstickstoffwerke AG., Trostberg, eigens hergestellt war.

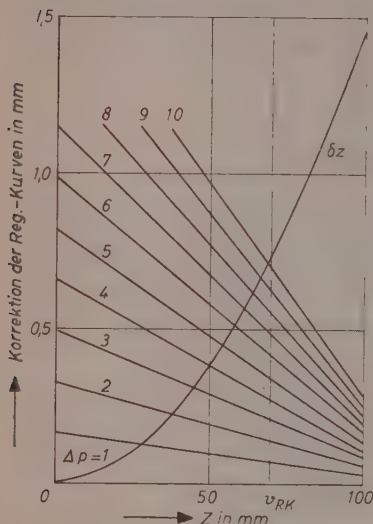


Abb. 8. Korrektionskurven

Auswertung der Messungen

Jeder Versuch lieferte folgende Daten: E = eingewogene Carbidmenge, α = CaC_2 -Gehalt, T = Reaktionstemperatur ($^\circ \text{K}$), Θ = Temperatur in der Gasbürette ($^\circ \text{K}$), p_{Rk} = Druck im Reaktionsraum, p_{Gb} = Druck in der Gasbürette (beide bis auf Korrektionsglieder konstant) und die registrierte Kurve $z(t)$. Diese ist so zu normieren, daß wir die aufgenommene Molzahl Stickstoff, bezogen auf die eingewogene Molzahl CaC_2 erhalten: $N(N_2)/N(\text{CaC}_2) = n(t)$.

Zur Umrechnung bezeichnen wir das Volumen über dem Meniskus der Gasbürette mit v_{Gb} , das kon-

stante Volumen des Reaktionsraumes mit v_{Rk} (beide sind durch das Ventil getrennt, $v = v_{Rk} + v_{Gb}$). Dann ist die einer Ordinatendifferenz Δz entsprechende Molzahl N_2 :

$$N = \Delta \left(\frac{pv}{R\Theta} \right) = \frac{1}{R\Theta} (\Delta v_{Gb} \cdot p_{Gb} + v_{Gb} \Delta p_{Gb} + v_{Rk} \Delta p_{Rk}).$$

Die Druckdifferenzen sind von Zeit zu Zeit abgelesene Korrektionsgrößen. Mit der empirisch bestimmten Relation

$$\Delta v_{Gb} = 0,9325 \Delta z + \delta z,$$

den Zahlenwerten $v_{Rk} = 70 \text{ cm}^3$, $v_{Gb} = 120 - \Delta v_{Gb} \text{ cm}^3$, $R = 82,06 \text{ cm}^3 \text{ Atm grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und dem von den Herstellern angegebenen CaC_2 -Gehalt des Carbides 0,922 erhalten wir ($p = p_{Gb}$ für $t = 0$):

$$n = \frac{0,9325}{0,922} \frac{10^3}{760 \cdot 82,06 \cdot 0,0156 \Theta E} \left[\frac{p}{E} \left[z + \delta z + (120 - z) \frac{\Delta p_{Gb}}{p} + 70 \frac{\Delta p_{Rk}}{p} \right] \right].$$

Die letzten beiden Terme wurden auf z -Werte umgerechnet und ebenso wie die Korrektur δz aus Abb. 8 entnommen. Damit wurden die Registrierkurven vor der Normierung nach den Druckänderungen korrigiert, so daß der Umrechnungsfaktor F konstant gehalten werden konnte. Die Umrechnung erfolgte graphisch auf einem Radiometz. Die Zahlenwerte sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Für die weiter unten verkleinert wiedergegebenen Kurven wurde F so gewählt, daß $n = 1$ 10 cm entsprachen.

Tabelle 2

Frakt.	T (° K)	Θ (° K)	E (mg)	p (Torr)	F	Mol.% CaF_2
<i>f</i>	1358	300,1	422,7	722	5,918	0
<i>g</i>	1356	300,0	344,1	717	7,220	0
<i>d</i>	1356	300,0	675,7	733	3,759	0
<i>d</i>	1401	304,2	677,8	725	3,655	0
<i>f</i>	1401	304,2	212,4	731	11,764	0
<i>g</i>	1402	303,4	228,2	726	10,901	0
<i>f</i>	1323	303,4	404,8	727	6,153	0
<i>g</i>	1323	303,9	531,4	729	4,693	0
<i>d</i>	1323	303,2	565,3	729	4,422	0
<i>f</i>	1282	302,9	365,4	737	6,922	1
<i>f</i>	1266	303,2	355,9	737	7,100	1
<i>f</i>	1273	302,9	218,7	731	11,470	1
<i>g</i>	1281	302,4	201,1	725	12,396	1
<i>d</i>	1282	302,4	320,5	726	7,788	1
<i>g</i>	1281	302,4	228,6	731	10,994	0,1
<i>g</i>	1285	302,6	251,4	726	9,922	3
<i>d</i>	1281	302,4	391,2	727	6,389	3

Ergebnisse

Wir können in den Messungen bereits in der vorliegenden Form einige Zusammenhänge erkennen. Die Schlußweise ist dabei so, daß wir aus den denkbaren Formen des Reaktionsablaufes Transformations-eigenschaften der Kurven $n(t)$ ableiten, die so einfach sind, daß sich ihr Zutreffen oder Nichtzutreffen visuell beurteilen läßt.

Wir ordnen zunächst die ohne Zuschläge gemessenen Kurven zu einparametrischen Scharen: T = Scharparameter, i = Kurvenparameter (Abb. 9, 10, 11). Daß die Anfangsgeschwindigkeit mit abnehmen der Korngröße, d. h. zunehmender Oberfläche, größer wird, ist zu erwarten; die Ausnahme in Abb. 11 ist auf die Ungenauigkeit des

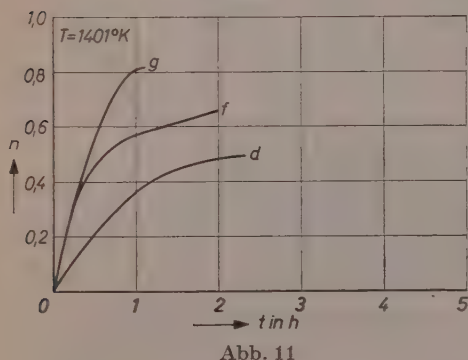
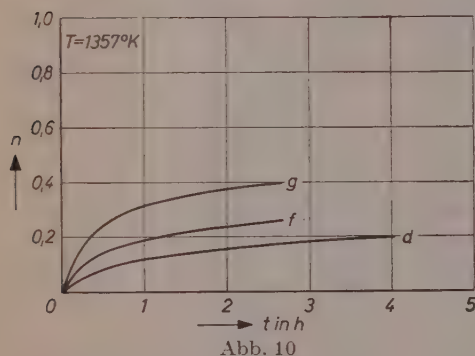
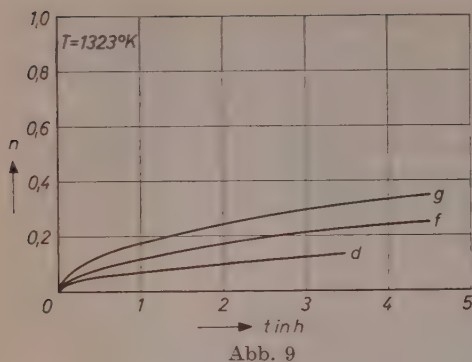


Abb. 9, 10 und 11. Relative molare Stickstoffaufnahme, Scharparameter = T ,
Kurvenparameter = i

graphischen Normierungsverfahrens bei großer Steilheit zurückzuführen. Beweisen wir nun die oben gemachte Annahme, daß die Reaktion an der ganzen Oberfläche einsetzt und nicht nur an einzelnen Punkten! Im letzteren Fall bildete sich eine der Anfangsoberfläche proportionale Anzahl von Keimen der neuen Phase, die unabhängig voneinander fortwachsen. Die Ordinaten der Kurven verschiedener Fraktionen müßten sich also jederzeit wie die Anfangsoberflächen verhalten, d. h. sie dürften sich nur um einen konstanten Faktor unterscheiden. Im ersteren Fall ist das abreaktisierte Volumen Funktion einer definierten Schichtdicke x , und zwar nach Gl. (7) ein Polynom mit für jede Fraktion charakteristischen Koeffizienten. Solche Polynome lassen sich nicht durch Dehnung des Ordinatenmaßstabes ineinander überführen, ebensowenig wie die Meßkurven, was unsere Annahme beweist (visuelles Kennzeichen: Die Stelle größter Krümmung liegt bei verschiedenen Abszissenwerten). Daß n nicht über x , sondern über t aufgetragen ist, ändert nichts an der Schlußweise, solange $x(t)$ monoton und für alle Fraktionen annähernd gleich ist.

Vergleichen wird die Kurven mit denen der Abb. 4, die nur die geometrische Änderung enthalten, so fällt das flachere Auslaufen auf. Da wir jetzt $x(t)$ als eine definierte Funktion behandeln können, können wir schreiben:

$$\frac{dn_i}{dt} \sim \frac{dr_i}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = q_i \frac{dx}{dt},$$

womit das Abnehmen der Steigung der $n(t)$ auf ein Abnehmen des Schichtwachstums mit fortschreitender Zeit zurückgeführt ist. Die zweite Möglichkeit der Zusammenfassung, nämlich i als Scharparameter und T als Kurvenparameter, Abb. 12, 13, 14, zeigt, daß alle eingliedrigen Ansätze für die Temperaturabhängigkeit höchstens zufällig erfüllte Näherungen sind, aber kein Bild des Zusammenhanges geben. Träte nämlich die Temperatur nur in einer Kombination $T^{\lambda/\mu}$ im Argument auf (λ, μ beliebige Konstanten), so müßte es ein κ geben, so daß für 2 Temperaturen

$$n_i(t, T_1) = n_i(\kappa t, T_2),$$

d. h. die Kurven einer Schar müßten durch individuelle Abszissenmaßstäbe zur Deckung gebracht werden

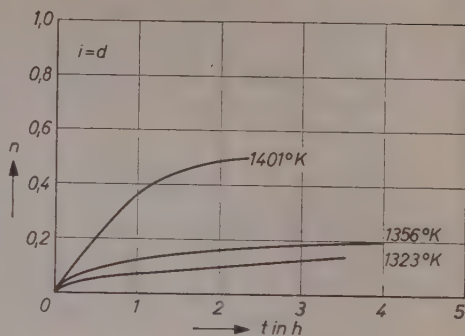


Abb. 12

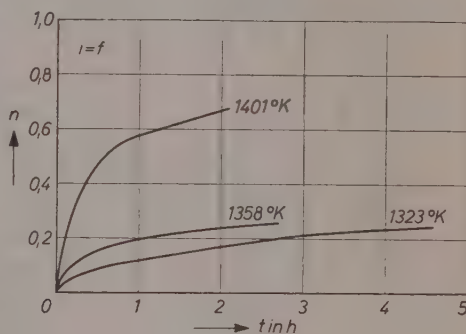


Abb. 13

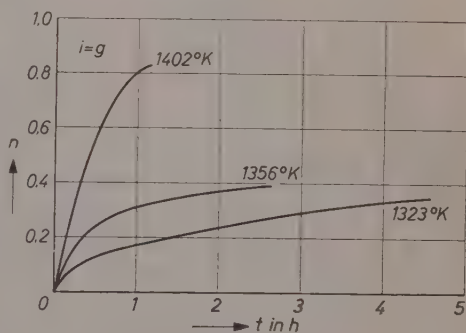


Abb. 14

Abb. 12, 13 und 14. Relative molare Stickstoffaufnahme, Scharparameter = i , Kurvenparameter = T

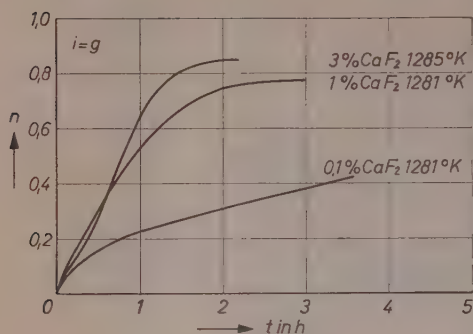


Abb. 15. Relative molare Stickstoffaufnahme, Kurvenparameter = Calciumfluoridzusatz in Mol.%, $T = 1283^\circ\text{K}$

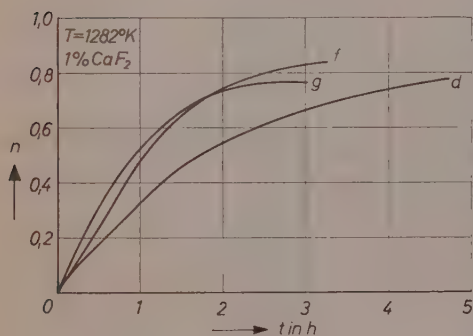


Abb. 16

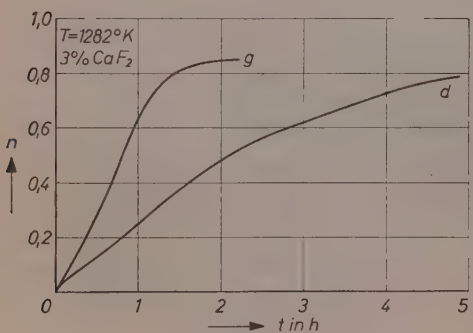


Abb. 17

können. Dies ist jedoch nicht der Fall. Versuche einer Interpretation der Temperaturabhängigkeit werden deshalb in dieser Arbeit nicht unternommen. Theoretische Untersuchungen hierüber sind Gegenstand einer in Kürze erscheinenden Arbeit.

Die für die Messungen der Abb. 15, 16, 17 verwendeten Carbide waren mit CaF_2 puriss. praecipit. mit einer um Größenordnungen kleineren Körnung gemischt. Die Temperatur mußte erheblich erniedrigt werden, um Sinterung zu vermeiden, was in Abb. 16, Kurve g, nicht gelungen ist. Abb. 15 zeigt, daß der Umsatz etwa logarithmisch mit dem Fluoridgehalt steigt, Abb. 16, 17 mit i als Kurvenparameter, daß die Kornabhängigkeit und damit die Geometrie erhalten bleibt. Der bei fast allen Kurven auftretende Wendepunkt ist mit einem reinen Ausgleichsvorgang unvereinbar, da die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei einem solchen kein Maximum aufweisen kann. Zwischen den beiden möglichen Deutungen dieses Wendepunkt

Abb. 16 und 17. Relative molare Stickstoffaufnahme, Scharparameter = Calciumfluoridzusatz in Mol.%, Kurvenparameter = $T = 1282^\circ\text{K}$

kann aus dem vorliegenden Material nicht entschieden werden; diese sind: 1. Bei der wesentlich niedrigeren Temperatur bedarf die Reaktion einer Anlaufzeit zur Keimbildung. 2. Die Reaktion läuft normal an, aber die Wirksamkeit des Fluorids entwickelt sich erst im Lauf der Zeit.

Schichtwachstum

In den obigen Schlüssen steckt die Voraussetzung, daß die Stickstoffaufnahme den Verbrauch an Carbidvolumen qualitativ richtig wiedergibt. Unter der verschärften Voraussetzung quantitativ richtiger Wiedergabe, d. h. stöchiometrischer Zusammensetzung des

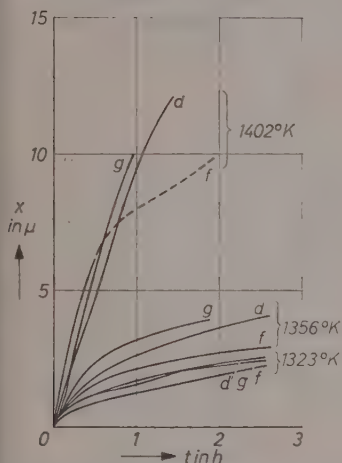


Abb. 18. Schichtwachstum im zuschlagfreien System

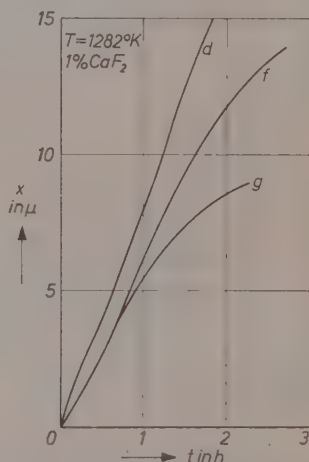


Abb. 19. Schichtwachstum bei 1 Mol. % Fluoridzusatz

Produktes, können wir das Wachstum der Schichtdicke verfolgen: Wir lesen an zusammengehörigen Kurven $v_i(x)$ und $n_i(t)$ bei gleichen Ordinaten die x - und t -Werte ab und erhalten so $x(t)$. Im Rahmen der Genauigkeit dieses ziemlich rohen Verfahrens erweist sich die verschärfte Voraussetzung bis etwa 10μ Schichtdicke als erfüllt; die Abweichungen der Kurven verschiedener Fraktionen voneinander müßten bei einem prinzipiellen Fehler in deren Reihenfolge liegen, was jedoch nicht der Fall ist (Abb. 18). Anders bei den Messungen mit 1% CaF_2 (Abb. 19). Die $x_i(t)$ divergieren stark, und zwar in Reihenfolge der

Fraktionen. Da kaum anzunehmen ist, daß die kleineren Körner langsamer reagieren als die größeren, müssen wir die Voraussetzung $v_i(x) = n_i(t)$ mildern: Wir postulieren in der Anlaufschicht einen variablen Stickstoffgehalt $U(\xi, t) < 1$, wobei U so normiert ist, daß bei stöchiometrischer Zusammensetzung $U \equiv 1$. $1 - U$ gibt also die Zahl der Stickstofffehlstellen an. Der Zusammenhang zwischen U und n ist gegeben durch

$$n_i(t) = \int_0^{x(t)} U(\xi, t) q_i(\xi) d\xi. \quad (8)$$

Die alte Methode ($U = 1$) liefert eine scheinbare Schichtdicke x_s : Ein Teil des Stickstoffs sitzt nicht mehr in x_s , sondern hat die Schicht bis zu ihrer wirklichen Dicke x weitergebaut (Abb. 20). Dieser Teil ist gegeben durch

$$\int_0^{x_s} (1 - U) q_i d\xi = \int_{x_s}^x U q_i d\xi.$$

Aus den Diffusionsgesetzen folgt, daß $U(\xi, t)$ bei festem t monoton mit ξ abnimmt und aus der Höhe des Gleichgewichtsdruckes, daß es in der Größenordnung 1 bleibt. Setzen wir

in Gl. (8) $\int_0^x = \int_0^{x_s} + \int_{x_s}^x$, so ergibt sich unter Anwendung des Mittelwertsatzes

$$n_i(t) = x_s \cdot U(\xi_1, t) q_i(\xi_1) + (x - x_s) U(\xi_2, t) q_i(\xi_2).$$

Hier sind $n_i(t)$ und das Produkt $U(\xi, t) q(\xi)$ vorgegeben. Je kleiner $U q_i(\xi_2)$ gegen $U q_i(\xi_1)$ wird, desto größer muß die Differenz $x - x_s$ werden, mit anderen Worten bei feinkörnigeren Fraktionen mit steilerem q_i bleibt die scheinbare Schichtdicke weiter hinter der wahren zurück. Die Divergenz der $x_i(t)$ für das System mit Zuschlag erfordert also zu ihrer Erklärung die Annahme, daß in der Anlaufschicht ein Stickstoffdefizit auftritt.

Einige Abweichungen dieser Ergebnisse von denen der ersten Messungen⁸ sind darauf zurückzuführen, daß einmal die Meßmethode erheblich verfeinert und zweitens die Funktion $v_i(x)$, deren Verlauf

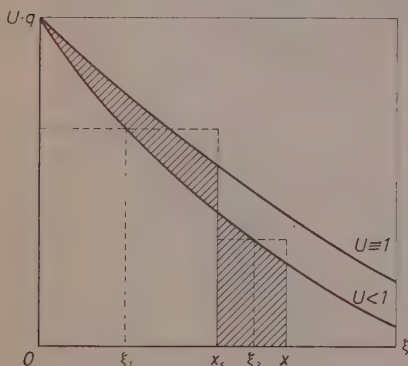


Abb. 20. Erklärung im Text

⁸ E. GLOCK, Z. physik. Chem. Neue Folge 3 (1955) 131, vorl. Mitteilg.

den Schluß von $n(t)$ auf $x(t)$ bestimmt, wesentlich genauer berechnet wurde. Der mathematische Zusammenhang zwischen dem Umsatz und 4 temperaturabhängigen Kenngrößen des reagierenden Carbides sowie die Transformation des Umsatzes einer Azotierung auf eine solche unter geänderten Bedingungen sind Gegenstand einer in Kürze erscheinenden Arbeit.

Dem Direktor des physikalisch-chemischen Institutes der TH München, Herrn o. Prof. Dr. G. SCHEIBE, danke ich für sein wohlwollendes Interesse und vielfache Förderung. Auch den Süddeutschen Kalkstickstoffwerken AG., Trostberg, welche nicht nur die Grundlagen der Problemstellung, sondern auch manche Unterstützung bei der Bearbeitung bis zum gegenwärtigen Stand gegeben haben, sei herzlich gedankt.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

Kurze Mitteilung

Zwischenmolekularer Protonenübergang im angeregten Zustand

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 9. 57)

Die längstwellige Absorptionsbande von Acridin verschiebt sich bei der Protonenanlagerung nach längeren Wellen ebenso wie die Fluoreszenzbande. Aus dem Termschema ist zu erkennen, daß Acridin im angeregten Zustand wesentlich stärker basisch ist als im Grundzustand. Solche Effekte erscheinen gelegentlich als nicht von einer Absorptionsänderung begleiteter Fluoreszenzumschlag. Der Fluoreszenzumschlag von Acridin in wäßriger Lösung findet jedoch in dem gleichen p_H -Bereich des Absorptionsumschlags statt¹. Diese Tatsache spricht gegen die qualitativen Beobachtungen von MATAGA et al.² und PERKAMPUS³, aber auf theoretischem Grund kann die Richtigkeit unserer Beobachtung erwiesen werden.

Eine Möglichkeit zum Nachweis der Erhöhung der Basizität durch Erregung ist die Untersuchung der Säure-Base-Wechselwirkung in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln. Mit geeigneten Kombinationen der Säure und Acridin kann man ein solches System auswählen, daß Acridin im Grundzustand einen Wasserstoffbrücke-Komplex mit Säure bildet, aber im angeregten Zustand ein teilweises oder vollständiges Ionenpaar. Als ein solches konnten wir tatsächlich das System aus Acridin, Essigsäure und Benzol erhalten. Das Absorptionsspektrum

¹ H. KOKUBUN, unveröffentlicht.

² N. MATAGA, Y. KAIFU und M. KOIZUMI, Bull. chem. Soc. Japan **29** (1956) 373.

³ H. H. PERKAMPUS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1102.

von Acridin in Benzol wird durch Zusatz von Essigsäure ein wenig verändert, zeigt aber im Grundzustand kein Zeichen der Ionenpaarbildung. Die Fluoreszenzintensität nimmt mit steigender Konzentration der zugesetzten Essigsäure zu. Ohne Zusatz der Säure ist die Fluoreszenz so schwach, daß man mit unserem Spektrofluorometer ihr Spektrum nicht aufnehmen kann. Diese Zunahme der Intensität ist fast parallel mit dem Grad der Bildung des Wasserstoffbrücke-Komplexes im Grundzustand. Die spektrale Verteilung der Fluoreszenz ist von der Konzentration der zugesetzten Essigsäure unabhängig. In

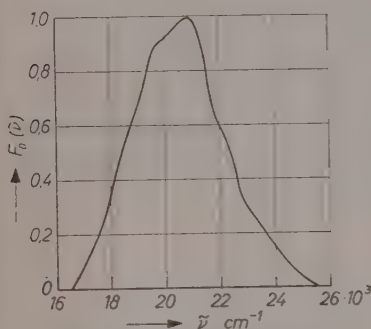


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum von Acridin in Benzol mit Zusatz von Essigsäure bei 25 °C

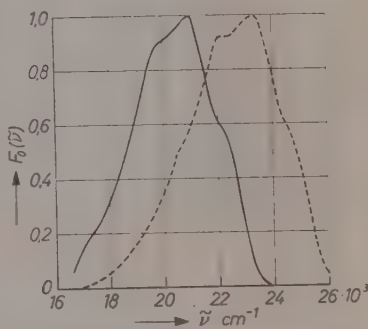


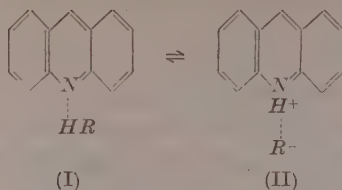
Abb. 2. Fluoreszenzspektrum von Acridin in: — n/10 HClO_4 ; - - - n/10 NaOH

Abb. 1 ist das Fluoreszenzspektrum dieses Systems als Funktion der Wellenzahl wiedergegeben. Wie man aus Abb. 2 sieht, besitzt das Fluoreszenzspektrum eine auffallende Ähnlichkeit zu dem des Acridiniumions in wäßriger Lösung. Außerdem zeigt das System eine Fluoreszenzkomponente in demjenigen Spektralbereich, wo die Acridinbase in wäßriger Lösung fluoresziert. Dieses spektrale Verhalten ist ganz ähnlich dem Fall des innermolekularen Protonenübergangs bei Salizylsäure und ihrem Ester⁴. Beim Zusatz von Alkoholen als Protonendonator zeigt das Fluoreszenzspektrum nur die kurzwellige Komponente.

Das Auftreten zweier Komponenten in dem Fluoreszenzspektrum bedeutet, daß die Fluoreszenz von den zwei verschiedenen Trägern

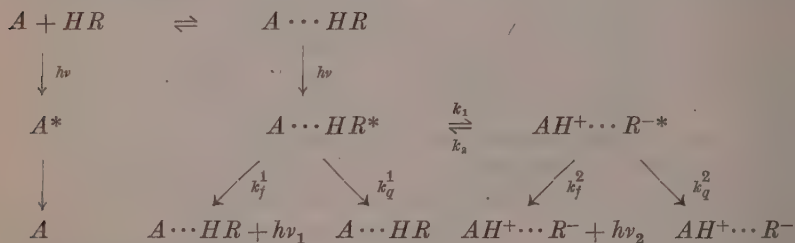
⁴ A. WELLER, Naturwissenschaften **42** (1955) 175; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1144.

ausgeht. Die Träger sind der Wasserstoffbrücke-Komplex (I) und das Ionenpaar (II), und zwar sind diese im Gleichgewicht.



Im Grundzustand liegt das Gleichgewicht vollständig auf der linken Seite. Die Gleichgewichtsverschiebung im angeregten Zustand ist nur der Erhöhung der Basizität von Acridin zuzuschreiben, da das zur Erregung benutzte Licht durch Essigsäure nicht absorbiert wird. Neue Bildung von (I) oder (II) im angeregten Zustand findet nicht statt.

Das endgültige Reaktionsschema von Acridin A mit Essigsäure HR ist das folgende:



Daraus ergibt sich

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 + k_2 \tau_2}{k_1 \tau_1} \frac{\eta_1}{\eta_2},$$

wobei I_1 und I_2 Fluoreszenzintensität der kurzwelligen bzw. langwelligen Komponente sind, $\tau = 1/(k_f + k_q)$ und $\eta = k_f/(k_f + k_q)$.

HIROSHI KOKUBUN

Laboratory of Inorganic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Tokyo

Kurze Mitteilung

Über die Auflösung von *n*- und *p*-Germanium in wäßriger Elektrolytlösung unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln

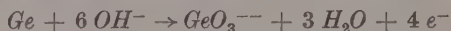
Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 11. 57)

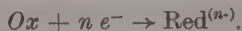
Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß der Elektronenübergang vom Germanium zu einem Oxydationsmittel, wie z. B. $K_3[Fe(CN)_6]$ oder $FeCl_3$, direkt aus dem Valenzband erfolgt. Damit läßt sich erklären, daß die Unterschiede der Auflösungs-geschwindigkeiten von *n*- und *p*-Germanium beim chemischen Ätzen und Polieren so gering sind.

Germanium-Proben werden vor dem praktischen Gebrauch sehr häufig chemisch geätzt bzw. poliert. Als Ätzmittel dienen stets Kombinationen von einem Oxydationsmittel (z. B. HNO_3 , H_2O_2 , $K_3[Fe(CN)_6]$) mit einem komplexbildenden Lösungsmittel für das entstehende vierwertige Germanium (z. B. $NaOH$, HF). Dabei werden nur geringfügige Unterschiede im Verhalten von *n*- und *p*-Germanium beobachtet¹. Jeder derartige Lösungsvorgang ist im Prinzip eine elektrochemische Reaktion, bei der nur deshalb kein äußerer elektrischer Strom zu beobachten ist, weil sich eine anodische Teilreaktion, die Auflösung des *Ge* nach der Bruttoreaktionsgleichung (in alkalischer Lösung):



gerade kompensiert mit einer kathodischen Teilreaktion, der Reduktion des Oxydationsmittels, etwa nach der Bruttoformel:



Auf derartige Reaktionen läßt sich das Prinzip der Überlagerung von Teil-Stromspannungskurven anwenden², nach dem sich die

¹ R. CAMP, J. electrochem. Soc. **102** (1955) 586.

² Vergl. z. B. C. WAGNER und W. TRAUD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938) 391.

Auflösungsgeschwindigkeit bei Kenntnis des Verlaufs der Stromspannungskurve für den anodischen Teilvorgang durch Messung des Ruhepotentials während der Einwirkung des Ätzmittels angeben lassen sollte.

Nun ist aus den Untersuchungen von BRATTAIN und GARRETT³ sowie von TURNER⁴ bekannt, daß sich *n*- und *p*-Ge bei der anodischen Auflösung sehr unterschiedlich verhalten. Während beim *p*-Ge der anodische Strom mit dem Elektroden-Potential exponentiell ansteigt, bis die Nachlieferung des Komplexbildners aus der Lösung (z. B. OH^-) den Stromanstieg begrenzt⁵, tritt beim *n*-Ge ein Grenzstrom auf, der durch die Zudiffusion von Defektelektronen zur Phasengrenze bestimmt ist. Er ist bei niederohmigem *n*-Ge kleiner als bei hochohmigem und hat bei einer Ge-Elektrode von $0,08 \Omega \text{ cm}$ spez. Widerstands die Größenordnung $0,1 \text{ mA/cm}^2$. Nach diesem Resultat wäre zu erwarten, daß *n*-Ge sich auch in den Ätzlösungen höchstens mit dieser Grenzgeschwindigkeit auflösen könnte. Dies ist jedoch offensichtlich nicht der Fall, was hier gedeutet werden soll.

Experimentelle Ergebnisse

Wir haben Stromspannungskurven an Ge-Einkristallen in Elektrolytlösungen mit und ohne Zusatz von Redoxsystemen aufgenommen. Das Elektrodenpotential wurde dabei vorgegeben, die Lösung mechanisch gerührt. Es wurde unter O_2 -Ausschluß bei 25°C gearbeitet. Die Versuchsanordnung wird an anderem Ort genauer beschrieben werden⁵.

Abb. 1 und 2 zeigen verschiedene Stromspannungskurven an zwei verschiedenen *n*-Ge-Proben. Der steile Abfall der Kurven im kathodischen Bereich (ab -1500 mV) bedeutet H_2 -Entwicklung. Die horizontalen Kurventeile im kathodischen Bereich sind Diffusionsgrenzströme für die Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen. Die annähernd horizontalen Teile im anodischen Bereich entsprechen der Summe von anodischem Auflösungsgrenzstrom des Ge und kathodischem Reduktionsgrenzstrom des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Es ist besonders bemerkenswert, daß im gesamten Untersuchungsbereich die Reduktion des Oxydationsmittels mit Grenzstromstärke weiterläuft (bis zu mehreren Volt gegenüber der

³ W. H. BRATTAIN, C. G. B. GARRETT, Bell Syst. Techn. J. **34** (1955) 129.

⁴ D. R. TURNER, J. electrochem. Soc. **103** (1956) 252.

⁵ F. BECK, Diplomarbeit T. H. Stuttgart (1957). „Elektrochemisches Verhalten von Germanium in alkalischer Lösung“ erscheint in Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.

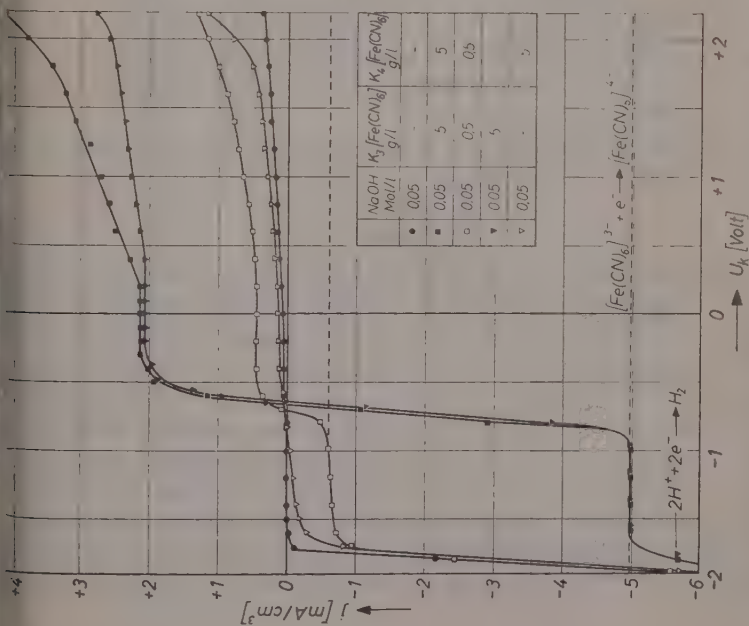


Abb. 1. Strom-Spannungskurven von *n*-leitendem Ge (spez. Widerstand 0,08 Ω cm) in dem angegebenen Elektrolyten. Potentiale gegen die *n*-Kalomelektrode

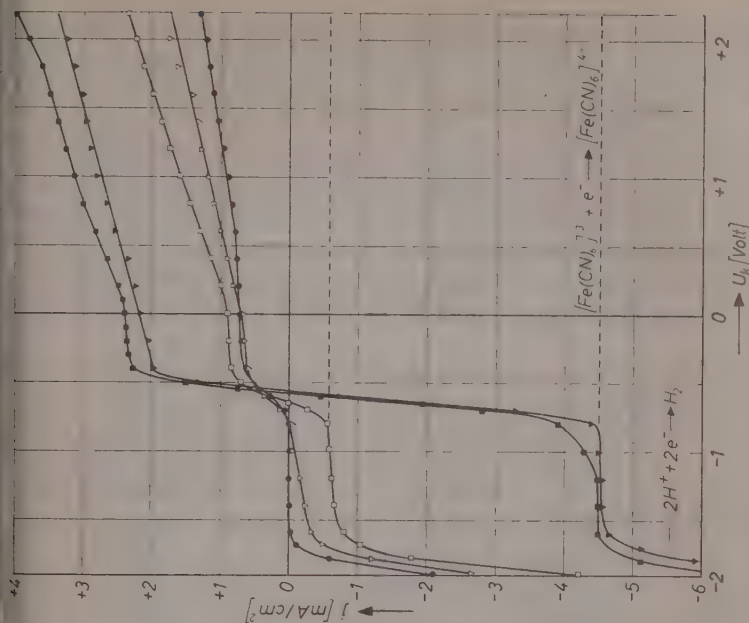


Abb. 2. Strom-Spannungskurven an *n*-leitendem Ge (spez. Widerstand 18 Ω cm). Potentiale gegen die *n*-Kalomelektrode. Die Meßpunkte haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 1

n-Kalomel-Elektrode), was durch die gestrichelten Kurven angedeutet ist, obwohl das Gleichgewichtspotential für die Redoxreaktion selbst weit überschritten wird (das Normal-Potential des Redoxsystems $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ liegt bei + 0,1 Volt gegen die *n*-Kalomel-Elektrode). Würde oberhalb dieses Potentials die Redox-Reaktion ihre Richtung umkehren, so müßte in der Nähe des Gleichgewichtspotentials in Gegenwart von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ die anodische Stromstärke stark ansteigen entsprechend einem zusätzlichen Oxydationsstrom. Tatsächlich wird aber das Oxydationsmittel bei sehr positiven Potentialen weiter reduziert, wie auch analytisch nachgewiesen werden konnte.

Bei *p-Ge* findet ebenfalls im ganzen Bereich eine Reduktion des Oxydationsmittels statt, wie man aus Abb. 3 ersehen kann. Die Zugabe von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ hat ebenfalls praktisch keine Wirkung auf den Verlauf der Stromspannungskurve. Der hier auftretende anodische Grenzstrom ist durch die Zuführung von OH^- -Ionen bestimmt⁵. Der steile Anstieg oberhalb + 0,4 Volt bedeutet, daß an Stelle von OH^- -Ionen das Wasser an der Elektrodenreaktion teilnimmt, worauf die Anionen des Elektrolytes einen großen Einfluß haben. Zerlegt man die Stromspannungskurve in Gegenwart von $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in der gleichen Weise wie vorhin, so erkennt man, daß auch hier die Auflösungsgeschwindigkeit des *Ge* um etwa den gleichen Betrag erhöht ist, was jetzt jedoch wegen der großen, normalen Auflösungsgeschwindigkeit kaum ins Gewicht fällt.

Messungen mit anderen Redoxsystemen [z. B. $FeSO_4/Fe_2(SO_4)_3$ in H_2SO_4] bestätigen diese Befunde.

Diskussion

Nach den Vorstellungen von BRATTAIN und GARRETT³ sowie TURNER⁴ werden die anodischen Grenzströme des *n-Ge* durch den Transport von Defektelektronen zur Phasengrenze bestimmt. Erzeugung von Defektelektronen in Oberflächennähe durch Lichteinstrahlung erhöht den Grenzstrom um einen Betrag, der der Lichtintensität proportional ist. Da in Gegenwart eines Oxydationsmittels die anodischen Teilströme ebenfalls beträchtlich erhöht werden, muß man daraus schließen, daß bei dessen Reduktion gleichfalls Defektelektronen in der Oberfläche entstehen. Die Elektronen müssen direkt aus dem Valenzband zum Elektronenakzeptor in der Lösung übergehen. Kämen alle Elektronen aus dem Leitband, so dürfte sich die

anodische Teilstromkurve nicht ändern und die resultierende Stromspannungskurve müßte sich direkt additiv aus den unveränderten Teilstromkurven ergeben, würde also im negativen Bereich verbleiben,

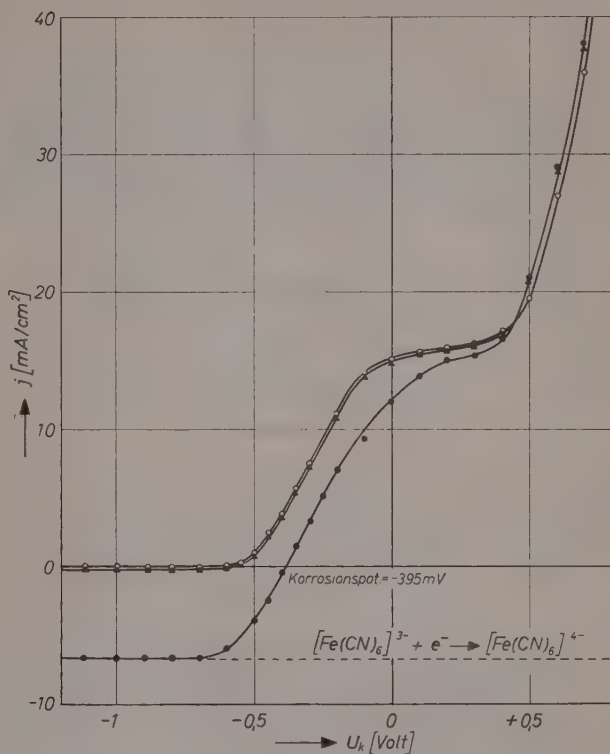


Abb. 3. Strom-Spannungskurven an *p*-leitendem Ge (spez. Widerstand $0,3 \Omega \text{ cm}$) in \circ $0,02 \text{ m NaOH} + 0,1 \text{ m NaClO}_4$; \bullet $0,02 \text{ m NaOH} + 0,03 \text{ m K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; \blacktriangle $0,02 \text{ m NaOH} + 0,03 \text{ m K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Potentiale gegen die *n*-Kalomelektrode

solange die Reduktionsstromstärke für das Oxydationsmittel die Auflösungsstromstärke des Ge übersteigt.

Der anodische Teilstrom wird aber ganz analog wie bei Belichtung noch stärker erhöht³, als der reinen Erzeugung von Defektelektronen entspricht, was man an der Verschiebung des resultierenden Stromes zu positiveren Werten erkennt.

Der durch die Phasengrenze fließende Strom ist in allen Fällen (Erzeugung von Defektelektronen durch Photoeffekt, Injektion über einen legierten p - n -Übergang³ oder als neue Möglichkeit durch Einwirkung von Oxydationsmitteln) größer als der Defektelektronenstrom. Definiert man einen Verstärkungsfaktor f für den Defektelektronenstrom als Quotienten: Erhöhung des anodischen Teilstroms dividiert durch den zusätzlichen Defektelektronenstrom zur Phasengrenze, der gleich dem kathodischen Teilstrom für die Reduktion des Oxydationsmittels ist, so erhält man für unsere Versuche den Wert: $f = 1,3—1,7$, wobei f mit zunehmender Konzentration des Oxydationsmittels abnimmt. BRATTAIN und GARRETT fanden bei Belichtung einen Faktor $f = 1,4—1,8$.

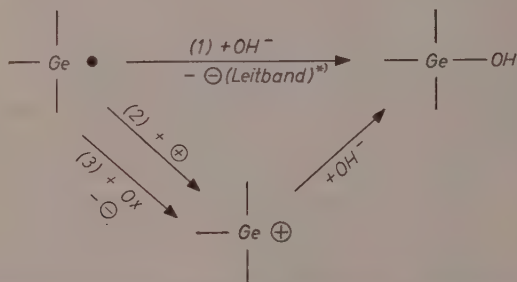


Abb. 4. Reaktionsmöglichkeiten für die ungepaarten Elektronen, die an der Ge-Oberfläche entstehen

Nach dem von TURNER entwickelten Mechanismus der anodischen Auflösung müßte sich der Wert $f = 2$ ergeben, weil danach genau die Hälfte der Valenzelektronen eines Ge-Atoms durch Übergang in das Leitband weggeführt werden sollte. Es handelt sich dabei um die ungepaarten Elektronen, die jeweils bei der Auflösung einer Ge-Ge-Bindung an der Oberfläche bei einem der Bindungs-Partner zurückbleiben. Die Lösung der Bindung erfolgt bei Zudiffusion eines Defektelektrons.

Ein Faktor $f < 2$ bedeutet, daß im Rahmen dieser Vorstellung auch ein Teil dieser frei werdenden Elektronen mit Defektelektronen rekombiniert oder direkt zum Oxydationsmittel übergeht. Diese Reaktionsmöglichkeiten sind in der Abb. 4 skizziert.

Die Abnahme von f mit wachsender Konzentration des Oxydationsmittels läßt sich mit dieser Vorstellung leicht verstehen, da die Neben-

* Das Elektron kann auch indirekt (unter vorübergehender Besetzung von „traps“) ins Leitband übergehen.

reaktionen 2 und 3 durch das vergrößerte Angebot an Defektelektronen in der Oberfläche (resultierend aus dem größeren kathodischen Teilstrom) und in der Lösung (man kann ein 3wertiges *Fe*-Komplex-Ion in der Lösung als Träger eines Defektelektrons betrachten) begünstigt wird.

Sehr auffällig ist ferner die Tatsache, daß die Reduktion auch bei sehr positiven Elektrodenpotentialen nicht aufhört. Dies beweist, daß die Elektronenniveaus an der Phasengrenze energetisch nicht im Gleichgewicht stehen mit dem Inneren der Germaniums. Zur Deutung muß man annehmen, daß ein beträchtlicher Teil der angelegten, elektrischen Spannung im Inneren des *Ge* in einer diffusen Raumladungsrandschicht abfällt. Das ist auf Grund von Kapazitätsmessungen schon von BOHNENKAMP und ENGELL⁶ geschlossen worden. Im Falle des *n-Ge* befindet sich an der Oberfläche eine Inversionsschicht³. Diese bildet bei anodischer Polarisation einen mit dem Inneren des *n-Ge* in Sperrichtung gepolten *p-n*-Übergang, in dem der größte Teil des Spannungsabfalls nach Erreichen des Grenzstromgebietes aufgenommen wird.

Die Erzeugung von Defektelektronen bei der Reduktion eines Oxydationsmittels erklärt also, daß man beim chemischen Auflösen von *Ge*-Kristallen keine wesentlichen Unterschiede zwischen *n*- und *p*-dotiertem Material findet. Das Oxydationsmittel liefert selbst die für die Auflösung benötigten Defektelektronen. Es stellt sich bei der rein chemischen Auflösung ein Zustand ein, der in unseren Stromspannungskurven der Abb. 1–3 durch den Schnittpunkt mit der Abszisse (Korrosionspotential beim Gesamtstrom = 0) repräsentiert wird. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Reduktion, bzw. Zuführung des Oxydationsmittels.

Auch der Befund, daß bei der kathodischen *H*₂-Abscheidung an *p-Ge*-Elektroden keine durch Elektronen-Nachlieferung bestimmten Grenzströme beobachtet werden, steht in guter Übereinstimmung mit der oben entwickelten Vorstellung, wonach die zur Reduktion benötigten Elektronen aus dem Valenzband und nicht aus dem Leitband stammen.

Wir danken Herrn Prof. K. SEILER sowie Herrn Dipl.-Phys. K. SCHUEGRAF für die Herstellung und die Überlassung der *Ge*-Einkristalle.

H. GERISCHER F. BECK

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

⁶ K. BOHNENKAMP, H.-J. ENGELL, Vortrag Bunsentagung in Kiel 1957.

Buchbesprechungen

Physikalisches Taschenbuch, herausgegeben von HERMANN EBERT unter Mitarbeit zahlreicher Fachwissenschaftler. 2. Auflage, Fr. Vieweg & Sohn Verlag Braunschweig 1957. VIII, 544 Seiten, Preis DM 22,80.

Das „Physikalische Taschenbuch“ macht den Versuch, die Grundbegriffe und Grundgesetze der Physik sowie ihre wichtigsten mathematischen Hilfsmittel in systematischer Ordnung kurz zu erläutern. Es ist dabei gelungen, aus Beiträgen einer großen Zahl bekannter Mitarbeiter ein abgerundetes Werk zusammenzustellen, das als Kurzlehrbuch der Physik zur ersten Orientierung in einem wenig geläufigen Teilgebiet ebenso wertvoll ist wie als Physiklexikon zur Unterstützung des Gedächtnisses in Einzelfragen. Zahlenangaben und Meßdaten, die eine Vorstellung von den Größenordnungen geben sollen, ergänzen an vielen Stellen den Text.

Das Buch wendet sich vor allem an den „fertigen“ Physiker und wird diesem oft eine große Hilfe bedeuten. Es ist sicher nicht leicht, auf wenig mehr als 500 Seiten allen Teilgebieten das richtige Gewicht zu geben. Die von Herausgeber und Mitarbeitern getroffene Auswahl erscheint glücklich. Bei dem Benutzer wird die Freude über das, was er in dem Buch findet, sicher weit überwiegen, auch wenn er eine spezielle Frage gerne ausführlicher behandelt sehen würde.

Die 2. Auflage wahrt völlig den Taschenbuchcharakter der ersten. Der Umfang ist geringfügig gewachsen, hauptsächlich durch Einfügen eines Abschnittes über die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse und durch Vergrößerung des Abschnittes Atom- und Kernphysik. Die „Grundbegriffe der Astrophysik“ erscheinen dagegen in der zweiten Auflage nicht mehr.

Hans Christoph Wolf, Stuttgart

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, herausgegeben vom Gmelin Institut in Clausthal-Zellerfeld (jetzt Frankfurt/Main), System Nr. 28 Calcium Teil A, Lieferung 2 (Vorkommen, Element, Legierungen). XII und 420 Seiten mit 29 Abbildungen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1957. Preis karton. DM 232,—.

Calcium gehört zu den verbreitetsten Elementen der Erdrinde, und so kommt es, daß über sein Vorkommen recht ausführlich berichtet wird, während seine Lagerstättenkunde sich auf die wirtschaftlich bedeutenden Vorkommen wie Flußpat, Phosphat, Gips und dergleichen beschränken kann. Die Reindarstellung des freien Elements scheint noch im argen zu liegen, und die ausführlich angeführten physikalischen Eigenschaften beziehen sich nicht immer auf reines Material. Von Legierungen sind nur die wenigen im System des Hand

buchs auf Calcium folgenden berücksichtigt. Der Band bedeutet eine erfreuliche Fortsetzung der Behandlung eines der wichtigsten Elemente. *G.-M. Schwab*

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, herausgegeben vom Gmelin-Institut in Clausthal-Zellerfeld (jetzt Frankfurt/Main), System Nr. 68 Platin, Teil D (Komplexverbindungen mit neutralen Liganden). LIV und 638 Seiten mit 25 Abbildungen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1957. Preis karton. DM 370,—, geb. DM 375,—.

Dieser Band, der den Abschluß des Elementes Platin darstellt, ist von besonders großem Interesse für den physikalischen und den anorganischen Chemiker, weil er eine geschlossene Abhandlung über insgesamt 2880 Komplexverbindungen des Platins darstellt. Seine Geschlossenheit wird noch gesteigert durch die vorangestellte allgemeine Einleitung, die die wichtigsten theoretischen Gesichtspunkte, z. B. den trans-Effekt, ausführlich behandelt. Der umfangreiche spezielle Teil ist durch eine besondere Schreibweise der Verbindungen räumlich vorteilhaft angelegt und geht auch auf die neuesten Entwicklungen, wie die π -Komplexe, ein. Ein Liganden-Register erleichtert die Auffindung der Verbindungen. Das Werk ist ein in der Komplex-Chemie wohl einzigartiger Koloß an Informationen und Systematik. *G.-M. Schwab*

Advances in Catalysis and Related Subjects, herausgegeben von W. G. FRANKENBURG, E. K. RIDEAL und V. I. KOMAREWSKY, Academic Press Inc., New York, N. Y. 1956. VIII, Band, VIII und 353 Seiten mit 130 Abbildungen. Preis gebunden 42,—.

Dieser Band der nun schon gut eingeführten Monographien-Sammlung enthält folgende Artikel:

1. A. HEDVALL, Aktuelle Probleme der heterogenen Katalyse, 17 Seiten.
2. I. H. DE BOER, Adsorptionsercheinungen, 132 Seiten.
3. S. W. WELLER und G. A. MILLS, Aktivierung molekularen Wasserstoffs durch homogene Katalyse, 41 Seiten.
4. V. T. KOMAREWSKY und I. R. COLEY, Katalytische Ketonsynthesen, 9 Seiten.
5. E. K. JONES, Polymerisation von Olefinen und Krackgasen, 19 Seiten.
6. E. E. DONATH, Katalysatoren der Kohlehydrierung in der Gasphase, 52 Seiten.
7. C. D. PRATER und R. M. LAGO, Die Kinetik der Krackung von Cumol mit Kieselsäure und Tonerde-Katalysatoren.

Die Herausgeber haben wieder ein gutes Gleichgewicht zwischen Berichten grundsätzlichen Inhalts und solchen mehr technischer Ausrichtung gefunden. Wenn in 1. ein Überblick über einige z. Zt. wichtige Probleme gegeben wird, insbesondere hinsichtlich der Einflüsse von physikalischen Faktoren auf die Katalyse, so versucht der Verfasser von 2. in einem tiefeschürfenden Artikel, der dem ganzen Band besonderen Wert verleiht, die Erscheinungen der Adsorption und Chemisorption auf breitester Basis durch eingehende Diskussion der physikalischen Grundvorgänge zu erläutern. Dabei ergeben sich viele wichtige grundsätzliche Gesichtspunkte. In 3. wird ein augenblicklich steigende Bedeutung

gewinnender Erscheinungskomplex behandelt. 4. und 5. sind speziellen chemischen Problemen gewidmet, von denen 5. besondere Bedeutung hat. Großes Interesse beansprucht auch 6., wo der Verfasser zusammenfassend und aus eigener Erfahrung die Ergebnisse der umfangreichen deutschen Kohlehydrierungsversuche unter MATHIAS PIER darstellt. Der letzte Artikel enthält eine klare Wiedergabe der schönen Versuche, in denen bei Socony die Krackung von Cumol als Schulbeispiel der LANGMUIR-HINSHELWOODSchen Kinetik nach allen Richtungen durchexerziert worden ist. Im ganzen haben die Herausgeber glückliche Griffe getan und wiederum eine hochaktuelle Informationsquelle geschaffen.

G.-M. Schwab

Berichtigung

zu der Arbeit: „Zur statistischen Theorie der festen Lösungen“, von A. MÜNSTER und K. SAGEL, in Band 7, Heft 5/6, Seite 267–295.

In der obigen Arbeit ist bei der Berechnung der cluster-Summen für das ebene quadratische Gitter ein Rechenfehler unterlaufen, auf den Herr KATSURA¹ (Tohoku University, Japan) uns freundlicherweise aufmerksam gemacht hat. Wir haben daraufhin unsere Rechnung wiederholt und finden, in Übereinstimmung mit KATSURAs Resultaten,

$$\beta_4 = -1/4 - 20f^3 - 55f^4 - 20f^5. \quad (1)$$

Diese Gleichung ist in Tab. 1 der obigen Arbeit in die letzte Zeile der ersten Spalte einzusetzen. Entsprechend ist in Tab. 2, erste Spalte, letzte Zeile, zu setzen:

$$\gamma_4 = 140(f + \xi) - 70f^2 + \frac{140}{3}f^3 - 35f^4 - 40f^5. \quad (2)$$

In beiden Gleichungen fällt also der Term f^6 fort. Die Gleichung für den kritischen Punkt [Gl. (95)] und die Berechnung der Entmischungskurve nach Gl. (92) werden durch diese Korrektur nicht berührt, da in beiden Fällen die Entwicklungen nach Potenzen von ξ mit dem Term ξ^5 abgebrochen wurden, während die Entwicklung von f^6 mit dem Term ξ^6 beginnt.

Herrn Prof. KATSURA danken wir für die Überlassung seiner unveröffentlichten Resultate.

A. Münster und K. Sagel

Ergänzung

zur Kurzen Mitteilung: „Über die Änderung des elektrischen Widerstandes eines aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilms bei der Chemisorption von Wasserstoff“, von R. SUHRMANN, G. WEDLER und D. SCHLIEPHAKE, in Band 12, Heft 1/2, Seite 128–131.

Der Unterschrift von Abb. 1 ist zuzufügen: Der Ordinatenmaßstab der unteren Abbildung ist innerhalb der einzelnen Zehnerpotenzen linear und nicht logarithmisch. Er ändert sich also von Zehnerpotenz zu Zehnerpotenz.

¹ S. KATSURA, Privatmitteilung.

Autorenregister von Band 13

- BAYER, H., und SCHURZ, J., Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 3. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Polyacrylnitril und seinen Verseifungsprodukten 30.
- , und SCHURZ, J., Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 4. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Vinyon N und seinen Verseifungsprodukten 223.
- BECK, F., s. GERISCHER, H.
- COCCHI, M., und FERRONI, E., Die verschiedenen Orientierungen von NaBr auf PbS und die Umwandlung von $\text{NaBr} \rightarrow \text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 327.
- DIENER, H., und MÜNSTER, A., Über die thermodynamischen Eigenschaften des Systems Nitrocellulose-Aceton 202.
- FERRONI, E., s. COCCHI, M.
- GERISCHER, H., und BECK, F., Über die Auflösung von *n*- und *p*-Germanium in wäßriger Elektrolytlösung unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln. (Kurze Mitteilung.) 389.
- GLOCK, E., Kinetische Untersuchungen der Reaktion zwischen einem Kornpulver und einem Gas am System CaC_2 und N_2 368.
- GLOCKER, R., MESSNER, D., und RÖSINGER, S., Messung der absoluten Eisen-III-Ausbeute von wäßrigen Eisen-II-Sulfatlösungen bei Einwirkung von Röntgen- und Elektronenstrahlen 129.
- , s. RÖSINGER, S., und GOUBEAU, J.
- GOUBEAU, J., s. RÖSINGER, S., und GLOCKER, R.
- GREGER, G., s. SCHWAB, G.-M.
- HAASE, R., Untersuchungen an Thermoketten, II. Ermittlung von konventionellen Überführungsentropien 21.
- HAMPEL, B., Über die Herkunft der Bande bei 1700 cm^{-1} in den Infrarotspektren von Propargylverbindungen. (Kurze Mitteilung.) 123.
- HEPP, H., Die Oxydation von feinverteilten Eisenpulvern bei 30°C unter besonderer Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche 40.
- JOST, W., und OEL, H. J., Diffusion in mehrphasigen eindimensionalen Systemen 265.
- JUST, TH., und WAGNER, H.-G., Die Reaktionszone in Gasedetonationen I. (Kurze Mitteilung.) 241.
- KOKUBUN, H., Zwischenmolekularer Protonenübergang im angeregten Zustand. (Kurze Mitteilung.) 386.
- LOW, W., A Note Regarding the Spectrum of V^{3+} -Complexes in Octahedral Fields. (Kurze Mitteilung.) 107.
- MAIER, W., und MEIER, G., Die dielektrischen Suszeptibilitäten der normalflüssigen und der kristallin-flüssigen Phasen zweier Azobenzolderivate. (Kurze Mitteilung.) 251.
- MATAGA, N., und NISHIMOTO, K., Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles 140.
- MATTOO, B. N., Stability of metal complexes in solution. I. A Spectrophotometric Study, and its Application to Ferric-Sulphosalicylic Acid Complexes 316.
- MEIER, G., s. MAIER, W.

- MESSNER, D., s. GLOCKER, R., und RÖSINGER, S.
 MEYER-JUNGNICK, W., Thermodynamische Untersuchung des Systems Quecksilber-Cadmium nach der Umlaufmethode 184.
 MORAW, R., s. WITT, H. T.
 —, s. WITT, H. T., und MÜLLER, A.
 MÜLLER, A., s. WITT, H. T., und MORAW, R.
 MÜNSTER, A., und SCHLAMP, G., Über die Oxydation des Titannitrids, I. Die Kinetik der Oxydation 59.
 —, —, Über die Oxydation des Titannitrids, II. Der Mechanismus der Oxydation 76.
 —, s. DIENER, H.
 NISHIMOTO, K., s. MATAGA, N.
 NOLLER, H., und WOLFF, H., Über ein Temperaturmaximum der Geschwindigkeit bei der Addition von HCl an Propylen und Äthylen. (Kurze Mitteilung.) 255.
 OEL, H. J., s. JOST, W.
 PERKAMPUS, H.-H., Die Festkörperabsorptionsspektren dünner Filme aromatischer Verbindungen. I. Untersuchungsmethoden und Beispiel ihrer Anwendung auf Naphthalin und Anthracen 278.
 RABEL, W., s. UEBERREITER, K.
 RÖSINGER, S., GLOCKER, R., und GOUBEAU, J., Der Einfluß organischer Verbindungen auf die strahlenchemische Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Röntgenstrahlen 1.
 —, s. GLOCKER, R., und MESSNER, D.
 SAMBANDAM, P. T., s. VENKATESWARLU, K.
 SCHLAMP, G., s. MÜNSTER, A.
 SCHLÖGL, R., und STEIN, B., Experimentelle Bestimmung des Umwegfaktors bei Diffusion in gequollenen Gelen. (Kurze Mitteilung.) 111.
 SCHULZE, W., Binäre Flüssigkeitsgemische, IV. Volum-Effekte äthanolhaltiger Systeme 12.
 SCHUMACHER, H. J., Der Mechanismus der thermischen Reaktion zwischen Chlor und Ozon 353.
 SCHURZ, J., s. BAYZER, H.
 SCHWAB, G.-M., und GREGER, G., Die Spaltung von Hydroperoxyd an $AlSb$. (Kurze Mitteilung.) 248.
 SHORT, M. A., und STEWARD, E. G., The Effect of Grinding on the Structure and Luminescence of Zinc and Zinc-Cadmium Sulphides 298.
 SORGE, G., s. UEBERREITER, K.
 STEIN, B., s. SCHLÖGL, R.
 STEWARD, E. G., s. SHORT, M. A.
 UEBERREITER, K., und RABEL, W., Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol, Teil II: System Fluorenonperoxyd-Styrol, Dunkelreaktion 95.
 —, und SORGE, G., Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol. Teil III: System Fluorenonperoxyd-Styrol, Photopolymerisation 158.
 VENKATESWARLU, K., und SAMBANDAM, P. T., Force Constants of Molecules of XY_2Z_2 type 234.
 WAGNER, H.-G., s. JUST, TH.
 WELLER, A., Eine verallgemeinerte Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen und ihre Anwendung auf die Fluoreszenzlöschung 335.
 WITT, H. T., MORAW, R., und MÜLLER, A., Zur Dunkelreaktion im Primärprozeß der Photosynthese. (Kurze Mitteilung.) 113.
 —, —, Absorptionsänderung und Sauerstoffbildung im Primärprozeß der Photosynthese. (Kurze Mitteilung.) 119.
 WOLFF, H., s. NOLLER, H.
 YAMAGUCHI, S., Untersuchung des magnetischen Zustandes der festen Katalysatoren durch Elektronenbeugung 244.

